

---

# **DIPLOMARBEIT**

---

**Franka Marquardt**

**Untersuchung der  
tribologischen Eigenschaften  
unterschiedlich strukturierter  
ta-C Schichten**

2010

# **DIPLOMARBEIT**

---

## **Untersuchung der tribologischen Eigenschaften unterschiedlich strukturierter ta-C Schichten**

Autor:

**Franka Marquardt**

Studiengang:

**Wirtschaftsingenieurwesen**

Seminargruppe:

**WI06w1**

Erstprüfer:

**Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel**

Zweitprüfer:

**Prof. Dr. rer. pol. Thomas Lärm**

**Dipl. – Ing. (FH) Katja Günther**

Mittweida, Oktober 2010

## **Bibliographische Angaben:**

Marquardt, Franka:

Untersuchung der tribologischen Eigenschaften unterschiedlich strukturierter ta-C Schichten – 2010. – 122 S.

Mittweida, Hochschule Mittweida (FH), University of Applied Sciences,  
Fakultät Wirtschaftswissenschaften, Diplomarbeit, 2010.

## **Referat:**

In der vorliegenden Arbeit werden tribologische Messungen an unterschiedlich strukturierten ta-C Schichten durchgeführt. Verschiedene Einflussgrößen werden im Hinblick auf ihren Beitrag zur Verschleißsenkung untersucht. Der Einfluss unterschiedlicher Umgebungsmedien auf das tribologische Verhalten mikrostrukturierter ta-C Proben soll berücksichtigt werden. Das Einbringen der Strukturen erfolgte mittels KrF- Excimerlaser und fs-Laser. Im Anschluss sollen Benetzungstests mit DI-Wasser auf unterschiedlichen Materialien durchgeführt werden und der Zusammenhang zwischen Benetzung, Oberflächenrauheit und tribologischem Verhalten hergestellt werden.

# I Inhalt

I	Inhalt.....	i
II	Abbildungsverzeichnis.....	iii
III	Tabellenverzeichnis.....	viii
IV	Abkürzungsverzeichnis.....	ix
0	Einleitung und Zielstellung.....	10
1	Theoretische Grundlagen.....	11
1.1	Tetraedrisch gebundener amorpher wasserstofffreier Kohlenstoff.....	11
1.2	Tribologie.....	16
1.2.1	Reibung.....	17
1.2.2	Verschleiß.....	18
1.2.3	Schmierung.....	20
1.3	Mikrostrukturierung.....	22
1.3.1	Mikrostrukturierung mittels KrF- Excimerlaser- und fs-Laserstrahlung von unbeschichteten und mit ta-C beschichteten Substraten.....	22
1.3.2	Tribologische Eigenschaften mikrostrukturierter DLC – Schichten.....	23
1.4	Benetzung.....	25
1.4.1	Benetzungsverhalten von ta-C Schichten.....	27
1.4.2	Beeinflussung des Benetzungsverhaltens durch Erzeugung unterschiedlicher Mikrostrukturen.....	27
1.4.3	Einfluss der Rauheit auf Benetzungsverhalten und Tribologie.....	31
2	Experimentelle Untersuchungen.....	33
2.1	Verschleißuntersuchungen mittels Pin-on-Disk-Tribometer.....	33
2.2	Oberflächenprofilvermessung.....	40
2.3	Durchführung von Benetzungstests.....	42
3	Versuchsauswertung und Ergebnisse.....	44

3.1	Verschleißmessungen.....	44
3.1.1	Einfluss des Spurradius auf die tribologischen Eigenschaften.....	44
3.1.2	Einfluss der ta-C Beschichtung.....	49
3.1.3	Einfluss der Schichtdicke.....	59
3.1.4	Einfluss der Last.....	72
3.1.5	Einfluss des Umgebungsmediums.....	81
3.1.6	Einfluss der Mikrostrukturierung.....	93
3.2	Benetzungsversuche.....	107
4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	114
5	Literaturverzeichnis.....	116
V	Danksagung.....	121
VI	Eidesstattliche Erklärung.....	122

## II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Atomgitter kristalliner Diamant (a) bzw. Graphit (b) und amorpher Kohlenstoff (c) [1].....	10
Abbildung 2 Ausbildung von Hybridorbitalen beim Kohlenstoff [2, S. 6].....	11
Abbildung 3 Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs (a) tetragonal (b) trigonal (c) linear.....	11
Abbildung 4 Phasendiagramm zur Einordnung der Kohlenstoffschichten nach Robertson [7, S. 2].....	14
Abbildung 1 Reibmechanismen in einem tribologischen System [12, S. 18].....	17
Abbildung 2 Verschleißmechanismen zwischen Grund- und Gegenkörper [12, S. 25]....	18
Abbildung 3 Verschleißenergiedichte in Abhängigkeit von der Verschleißintensität [12, S. 29] .....	19
Abbildung 4 Einsatz von Schmiermitteln und Darstellung der Schmierzustände in Abhängigkeit von den Reibgeschwindigkeiten.....	20
Abbildung 5 Tribologische Wechselwirkung zwischen DLC Schicht und Kugelmaterail 100Cr6 [in Anlehnung an 27, S.1190].....	23
Abbildung 6 Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten in Anlehnung an DIN Entwurf 55660-1.....	25
Abbildung 7 Erzeugte LIPSS bei verschiedenen Fluenzen (a) 0,08 J/cm <sup>2</sup> (b) 0,24 - 0,60 J/cm <sup>2</sup> (c) 0,80 – 2,40 J/cm <sup>2</sup> [29, S. 64 – 65].....	27
Abbildung 12 Erzeugte hierarchische Dreieckstruktur auf Si.....	27
Abbildung 13 Variation der Scheitelwinkel der Dreieckstrukturen.....	28
Abbildung 14 Abhängigkeit der Größe des Kontaktwinkels von der Laserpulsfluenz H..	28
Abbildung 15 Steigender Kontaktwinkel auf einer Probe im Zeitverlauf am Beispiel H = 2,83 J/cm <sup>2</sup> .....	29
Abbildung 16 Prinzipskizze der Verschleißmessungen am Tribometer.....	32
Abbildung 17 Tribometermessplatz.....	33
Abbildung 18 Reibkoeffizientenverlauf Stahl+ta-C gegen 100Cr6 bei 2 N Last und 200 m Prüfstrecke.....	34
Abbildung 19 Verschleiß an der Probe (a) bzw. der Kugel (b).....	35
Abbildung 20 Zerlegung der Kugel in Zylindersegmente.....	35
Abbildung 21 Geometrische Beziehungen zur Ermittlung des Verschleißvolumens der Kugel.....	36
Abbildung 22 Geometrische Beziehungen zur Ermittlung des Verschleißvolumens der Probe.....	37

Abbildung 23 Prinzipskizze der Oberflächenvermessung mittels Oberflächenprofilometer.....	39
Abbildung 24 Profilbild einer vermessenen Probe.....	41
Abbildung 25 Versuchsaufbau zur Messung des Kontaktwinkels [40, S. 5].....	42
Abbildung 26 10 µl DI-Wassertropfen auf ta-C beschichteter Probenoberfläche.....	42
Abbildung 27 Vergleich des Reibkoeffizientenverlaufs bei unterschiedlichen Radien und 10 N Last.....	44
Abbildung 28 Auswirkungen unterschiedlicher Spurradien auf die Verschleißrate von Kugel und Probe bei beschichteter Probe und Kugel.....	45
Abbildung 29 Probengeometrie mit Verschleißspur (a) und Darstellung der Berechnung des Verschleißvolumens (b).....	46
Abbildung 30 Verschleißspuren auf der Probe (links) und der Kugel (rechts), je 500x vergrößert.....	47
Abbildung 31 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit von der Beschichtung von Probe und Kugel.....	49
Abbildung 32 Verschleißrate in Abhängigkeit der Beschichtung von Kugel und Probe..	52
Abbildung 33 Kugel nach dem Versuch (links) und Spurverlauf auf der unbeschichteten Probe (Mitte), je 200x vergrößert, Oberflächenprofil der Spur (rechts).....	52
Abbildung 34 Spurprofil einer unbeschichteten Probe (schmutzig, links) und beschichteten Probe (sauber, rechts) nach Tribometertest gegen eine unbeschichtete Kugel, 2000x vergrößert (1), (3).....	53
Abbildung 35 Verschleißerscheinungen auf unbeschichteter Kugel nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (3), 500x vergrößert.....	54
Abbildung 36 Verschleißspur (links) und Oberflächenprofil (rechts) einer unbeschichteten Probe nach Tribometertest gegen eine beschichtete Kugel (2), 500x vergrößert.....	55
Abbildung 37 Verschleißspur auf beschichteter Probe (4), hervorgerufen durch eine beschichtete Kugel, 2000x vergrößert.....	55
Abbildung 38 Verschleißspur und Oberflächenprofil einer beschichteten Probe nach Tribometertest gegen eine beschichtete Kugel, 500x vergrößert (4).....	56
Abbildung 39 Verschleißerscheinungen und Debris auf beschichteter Kugel nach Tribometertest gegen unbeschichtete Probe, 500x vergrößert (2).....	57
Abbildung 40 Verschleißbild und Debris auf beschichteter Kugel nach Tribometertest gegen eine beschichtete Probe, 500x vergrößert (4).....	57
Abbildung 41 REM-Aufnahme eines in einer Schicht verankerten Partikulats (links 10000 x, rechts 60000 x vergrößert).....	60

Abbildung 42 Reibkoeffizientenverläufe in Abhängigkeit von der ta-C Schichtdicke auf den Proben bei Verwendung unbeschichteter Kugelreibpartner.....	60
Abbildung 43 Verschleißprofil der Spur auf 1 µm ta-C beschichteter Probe bei unbeschichteter Kugel.....	62
Abbildung 44 Vergleich der Verschleißrate in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei unbeschichteter Kugel.....	63
Abbildung 45 Verschleißverhalten von dünnen Schichten beim tribologischen Kontakt zwischen Kugel und Probe [45, S. 236].....	63
Abbildung 46 Spurvergleich der 1 µm (links) und 2 µm beschichteten Proben (rechts) nach 10 N und 1000 m und unbeschichteter Kugel, je 2000 x vergrößert..	64
Abbildung 47 Kugelaufnahme von unbeschichteten Kugeln nach Tribometertest gegen 1 µm (links) und 4 µm beschichtete Probe (rechts), je 200 x vergrößert....	65
Abbildung 48 Probe mit 4 µm ta-C Beschichtung nach Tribometertest gegen unbeschichtete Kugel, links 2000 x, rechts 5000 x vergrößert.....	66
Abbildung 49 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei beschichteter Kugel.....	66
Abbildung 50 Vergleich der Verschleißrate in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei beschichteter Kugel.....	67
Abbildung 51 Verschleißbilder der beschichteten Kugel (oben) und 1 µm beschichteter Probe (unten) nach Tribometertest, links 500 x, rechts 2000 x vergrößert..	68
Abbildung 52 Verschleißbild der beschichteten Kugel (links, 500 x vergrößert) und der 4 µm ta-C beschichteten Probe (rechts, 2000 x vergrößert).....	69
Abbildung 53 Übersicht über die Verschleißraten von Kugel und Probe beider Messreihen in Abhängigkeit der Schichtdicke der Probe bei unterschiedlicher ta-C Beschichtung der Kugel.....	70
Abbildung 54 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Last bei unbeschichteter Kugel gegen beschichtete Probe.....	72
Abbildung 55 Verschleißrate in Abhängigkeit der Last bei Verwendung einer unbeschichteten Kugel.....	73
Abbildung 56 Unbeschichtete Kugel (links) nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (rechts) bei 1 N Last, je 2000 x vergrößert.....	75
Abbildung 57 Unbeschichtete Kugel nach Tribometertest gegen beschichtete Probe bei 10 N Last, links 500 x, rechts 2000 x vergrößert.....	75
Abbildung 58 Spurprofil zu beschichteter Probe nach Tribometertest gegen unbeschichtete Kugel und 10 N Last.....	76
Abbildung 59 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Last bei beschichteter Kugel gegen beschichtete Probe.....	76



Abbildung 60 Verschleißrate in Abhängigkeit der Last bei Verwendung einer beschichteten Kugel.....	77
Abbildung 61 Verschleißbilder von beschichteter Kugel (links, 500 x vergrößert) und beschichteter Probe (rechts, 2000 x vergrößert) nach 1000 m Prüfstrecke und 1 N Last.....	78
Abbildung 62 Oberflächenprofil der beschichteten Probe nach Reibkontakt gegen beschichtete Kugel bei 1 N Last.....	79
Abbildung 63 Beschichtete Kugel (links, 500 x vergrößert) nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (rechts, 2000 x vergrößert) und 5 N Last.....	79
Abbildung 64 Verlauf der Verschleißraten von unbeschichteter und beschichteter Kugel in Abhängigkeit der Last F.....	80
Abbildung 65 Reibkoeffizientenverläufe bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten, DI-Wasser und 5 N Last.....	81
Abbildung 66 Reibkoeffizientenverläufe in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium bei 10 N Last.....	83
Abbildung 67 Messergebnisse der Tribometertests mit Öl auf zwei Proben mit 2 µm ta-C Beschichtung.....	85
Abbildung 68 Abhängigkeit von $\mu$ von der Luftfeuchtigkeit bei ta-C beschichteten Reibpartnern.....	85
Abbildung 69 Sättigung der Kohlenstoffatome an der Oberfläche der Reibpartner unter hoher Luftfeuchtigkeit (links) und fehlende Sättigung unter Druckluft (rechts) [43, S. 14].....	86
Abbildung 70 Verschleißrate von Kugel und Probe sowie der Reibwert $\mu$ bei unterschiedlichen Medien und 5 N Last.....	87
Abbildung 71 Gegenüberstellung der Verschleißraten von Kugel und Probe sowie $\mu$ bei unterschiedlichen Medien und 10 N Last.....	88
Abbildung 8 Tribochemische Reaktion (links) und Adhäsion (rechts) auf beschichteter Kugel bei 10 N Last, 2000 x bzw. 5000 x vergrößert.....	90
Abbildung 73 Ausbildung eines Schmierfilms zwischen hydrophober Probe und hydrophiler Kugel.....	91
Abbildung 74 Verschleißbild auf der Kugel beim Versuch mit Öl, 500 x und 2000 x vergrößert.....	92
Abbildung 75 Verlauf von $\mu$ bei Ripple-Mikrostrukturierung der Proben.....	94
Abbildung 76 Verschleißraten der Proben mit Ripplestruktur und der Referenzproben..	95
Abbildung 77 REM-Aufnahme einer Ripplesstruktur, 40000 x vergrößert (Quelle: TU Chemnitz).....	95

Abbildung 78 Verschleißspuren auf einer unbeschichteten gerippten Probe (links) und auf einer beschichteten gerippten Probe (rechts), je 500 x vergrößert.....	96
Abbildung 79 Im Randbereich der Spur erhaltene Ripples, Probe (2), 2000 x vergrößert.....	97
Abbildung 80 Oberflächenprofil Probe (2).....	97
Abbildung 81 Lochstruktur auf unbeschichteter Probe (3, links 2000 x vergrößert) und beschichteter Probe (4, rechts, 3000 x vergrößert).....	99
Abbildung 82 Reibkoeffizientenverlauf nach Einbringung von Sacklochbohrungen in Abhängigkeit der Schichtdicke im Vergleich zu Referenzproben.....	99
Abbildung 83 Verschleißraten der löcherstrukturierten und Referenzproben.....	100
Abbildung 84 Verschleißspur auf unbeschichteter Locharray-Probe, links 500 x vergrößert, rechts 2000 x vergrößert.....	102
Abbildung 85 Oberflächenprofil der Verschleißspur der mit Sacklochbohrung strukturieren Probe.....	102
Abbildung 86 Verschleißspur von Probe 4 (links) und Kugel (rechts), je 500 x vergrößert.....	103
Abbildung 87 Modifikation der ta-C Schicht, 500 x vergrößert.....	104
Abbildung 88 Reibkoeffizientenverlauf der lasermodifizierten Probe im Vergleich zur Referenzprobe.....	104
Abbildung 89 Verschleißrate von Referenzprobe (1) und modifizierter Probe (2) im Vergleich.....	105
Abbildung 90 Modifizierte Probe (links) nach Tribometertest gegen ta-C beschichtete Kugel (rechts), je 500 x vergrößert.....	105
Abbildung 91 10 µl Wassertropfen auf Stahl (oben links), ta-C (rechts) und WC (unten links) unmittelbar nach der Reinigung zum Zeitpunkt $t = 0$ .....	107
Abbildung 92 Größe des Kontaktwinkels verschiedener Materialoberflächen im zeitlichen Verlauf.....	108
Abbildung 93 Kontaktwinkel in Abhängigkeit der ta-C Schichtdicke auf Stahl.....	109
Abbildung 94 Temperaturabhängiges Benetzungsverhalten verschiedener Materialien.....	110
Abbildung 95 Kontaktwinkel der Proben nach Behandlung im Hochvakuum.....	111

### III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Physikalische, mechanische, optische und Verschleißeigenschaften [in Anlehnung an [2, S. 23, 5, S. 130 ff.]].....	12
Tabelle 2 Einstellbare Parameter am Tribometer.....	33
Tabelle 3 Parameterfenster Oberflächenprofilometer (aus: Bedienungsanleitung DEKTAK3030).....	40
Tabelle 4 Gegenüberstellung der Verschleißmesswerte bei unterschiedlichen Radien.....	44
Tabelle 5 Messfehlereinfluss bei der Bestimmung der Verschleißkennwerte von Kugel und Probe.....	48
Tabelle 6 Untersuchte Paarungen.....	49
Tabelle 7 Untersuchungen zum Einfluss der Schichtdicke auf Reibung und Verschleiß.....	58
Tabelle 8 Absolute Fehler von k bei $r = 5,02$ mm bzw. $r = 12,00$ mm im Vergleich.....	59
Tabelle 9 Rauheit der untersuchten Proben.....	59
Tabelle 10 Vergleich der Reibkoeffizienten bei unterschiedlichen Schichtdicken in Abhängigkeit der Beschichtung des Gegenkörpers.....	61
Tabelle 11 Untersuchungen zur Lastabhängigkeit des Verschleißes.....	71
Tabelle 12 Abtragstiefen der Reibpartner.....	74
Tabelle 13 Verwendete Radien.....	81
Tabelle 14 Endwerte von $\mu$ und Verschleißbilder beider Reibpartner bei 5 N Last.....	82
Tabelle 15 Endwerte von $\mu$ und Verschleißbilder beider Reibpartner bei 10 N Last.....	84
Tabelle 16 Vergleich der Abtragstiefen von Probe und Kugel nach 1000 m.....	91
Tabelle 17 Untersuchte Proben mit Ripplestrukturen und Referenzproben.....	93
Tabelle 18 Untersuchte Proben mit Mikrostruktur Sacklochbohrung.....	98

## IV Abkürzungsverzeichnis

At.-%	Atomprozent
DEKTAK	Oberflächenprofilometer der Firma DEKTAK
DLC	[engl.] diamond-like carbon, diamantähnlicher Kohlenstoff
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
fs-Laser	Femtosekundenlaser
KrF	Krypton-Fluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
ta-C	tetraedrisch gebundener amorpher wasserstofffreier Kohlenstoff
UV	Ultraviolett
WC	Wolframcarbid
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## 0 Einleitung und Zielstellung

Die Beschichtung eines Bauteils erfolgt mit dem Ziel, dessen elektrische, optische, mechanische und tribologische Eigenschaften zugunsten seines Einsatzzwecks zu optimieren. Eine hohe Härte, glatte Oberfläche und chemische Inertheit sind für den Verschleißschutz eines Bauteils entscheidend. Da ta-C Schichten diese Anforderungen erfüllen, gelten sie als besonders geeignet. Die Abscheidungstemperaturen von ta-C bei der Laserpulsabscheidung liegen mit Werten von maximal 100 °C deutlich niedriger als bei der Diamantabscheidung mittels CVD und ermöglichen so die Beschichtung einer Vielzahl vor allem temperaturempfindlicher Grundwerkstoffe, was deren Einsatzmöglichkeiten weiter erhöht.

Ziel der Diplomarbeit ist es, das Reibungs- und Verschleißverhalten unterschiedlich strukturierter ta-C Schichten zu untersuchen. Dies soll im Rahmen tribologischer Messungen erfolgen. Einflussgrößen wie der Spurradius, die Beschichtung, Schichtdicke und Last sollen hinsichtlich ihres Beitrags zur Verschleißsenkung beurteilt werden.

Des Weiteren sollen Messungen zum Einfluss von verschiedenen Umgebungsmedien auf Reibung und Verschleiß von ta-C Schichten erfolgen.

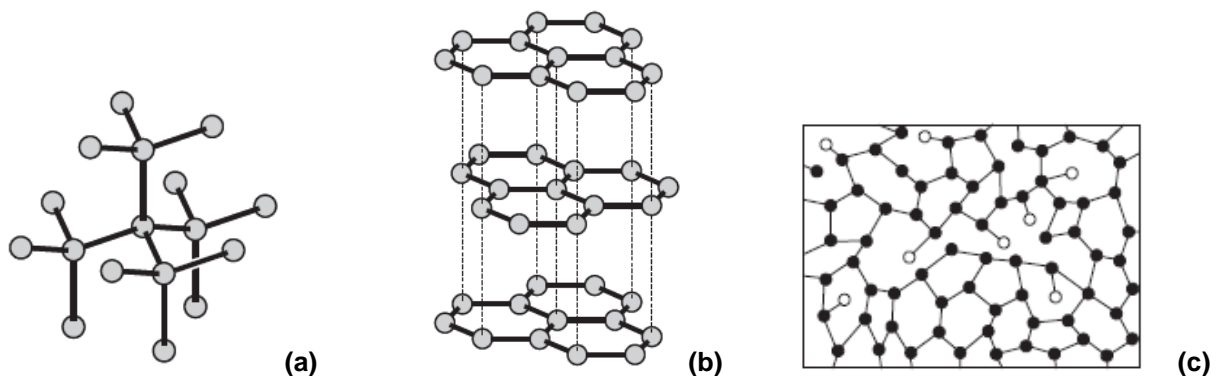
Für die Erzeugung unterschiedlicher Strukturen wurden die Vorzüge der Lasermaterialbearbeitung ausgenutzt, kraftfrei und berührungslos sehr kleine Strukturgeometrien herstellen zu können. Die Ripples und Sacklochbohrungen als geometrische Anordnungen wurden dabei mittels fs-Laser angefertigt, weil dieser aufgrund der sehr kurzen Pulsdauern von wenigen 100 fs und einer sehr guten Fokussierbarkeit die Wärmeleitung ins Innere des Materials nahezu unterbindet. Die sich durch die Mikrostrukturierung ergebenden Vorteile, wie z.B. die beschleunigte Materialabfuhr aus der Kontaktzone, sollen untersucht werden.

Die Rauheit als Strukturmerkmal einer Oberfläche beeinflusst das Benetzungsverhalten eines Schmiermittels. Aus diesem Grund sollen in einem zweiten Abschnitt der Arbeit entsprechende Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von DI-Wasser auf ta-C und Referenzproben erfolgen. Der Einfluss der Benetzung auf das tribologische Verhalten eines Stoffes soll näher erläutert werden.

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Tetraedrisch gebundener amorpher wasserstofffreier Kohlenstoff

Das Element Kohlenstoff besitzt im Periodensystem der Elemente die Ordnungszahl 6 und befindet sich in der 4. Hauptgruppe. Es ist vierwertig und besitzt zwei kernnahe sowie vier weitere Valenzelektronen, die Bindungen mit anderen Elementen eingehen können. Die wichtigsten und bekanntesten allotropen Modifikationen des Kohlenstoffes sind kristalliner Diamant und Graphit sowie amorpher Kohlenstoff. Bei amorphen Stoffen liegt eine regellose Nahordnung der Atome vor. Im Gegensatz dazu steht die feste Nah- und Fernordnung der Atome, die durch eine Kristallstruktur gekennzeichnet ist. Die Einteilung nach Modifikationen des Kohlenstoffs erfolgt nach der Anordnung der Atome und dem daraus resultierenden Gitteraufbau.

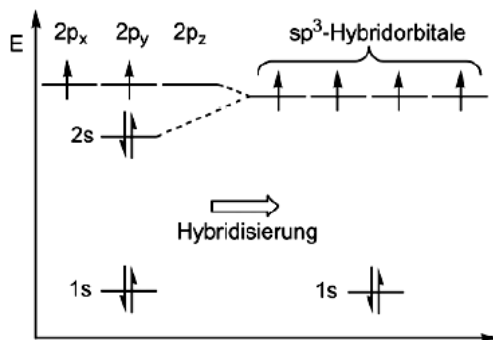


**Abbildung 1 Atomgitter kristalliner Diamant (a) bzw. Graphit (b) und amorpher Kohlenstoff (c) [1].**

Abbildung 1 (a) zeigt die kristalline Gitterstruktur beim Diamant. Jedes Kohlenstoffatom geht aufgrund der Vierwertigkeit Bindungen mit vier benachbarten Kohlenstoffatomen ein, d.h. alle vier Atome bilden Elektronenpaare aus. Räumlich ergibt sich eine tetragonale Anordnung der Kohlenstoffatome. Die hohe Packungsdichte und die gleichgroßen Atomabstände von 0,154 nm gehen mit starken Bindungskräften zwischen den Atomen einher [1, S. 6]. Beim Graphit ist je ein Kohlenstoffatom mit drei weiteren Kohlenstoffatomen über kovalente Bindungen verknüpft, was zu trigonalen Bindungen in einer zweidimensionalen Anordnung führt. Das vierte Atom ist delokalisiert und bewirkt die elektrische Leitfähigkeit und optische Absorption des Graphits [7, S. 209]. Der Atomabstand zwischen den Kohlenstoffatomen beim Graphit beträgt nur 0,142 nm, so dass sich in der Ebene eine hohe Festigkeit ergibt. In Abbildung 1 (b) sind drei Ebenen dargestellt. Der Abstand zwischen den Ebenen beträgt rund 3 Å und ist damit dreimal größer als der Abstand der Atome innerhalb einer Ebene [1, S. 5]. Abbildung 1 (c) zeigt die regellose Anordnung amorph gebundener Kohlenstoffatome.

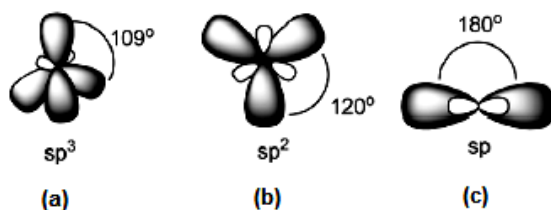
Dabei stellen die weißen Atome gebundenen Wasserstoff dar, der die Materialeigenschaften beeinflusst.

Den Gitterstrukturen der Atome können entsprechende Bindungstypen zugeordnet werden. Aufgrund dessen, dass Graphit nur mit 3 Atomen verbunden ist, gibt es einen größeren Atomabstand zwischen den Netzebenen (0,332 nm), [1, S. 5]. Graphit ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die Elektronenkonfiguration für Kohlenstoff lautet  $[1s^2, 2s^2, 2p^2]$ .



**Abbildung 2 Ausbildung von Hybridorbitalen beim Kohlenstoff [2, S. 6].**

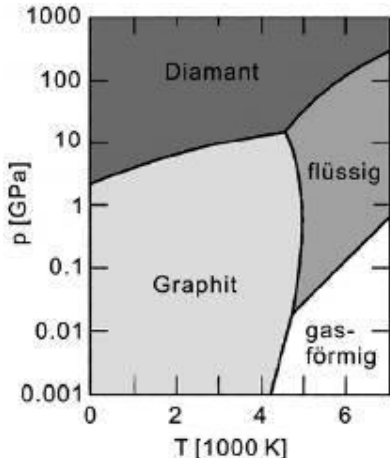
Durch Wechselwirkung von Atomorbitalen unterschiedlicher Moleküle kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus und zur Ausbildung fester Bindungen, die Auswirkungen auf die Struktur des Moleküls haben. Diese Aufspaltung der Energieniveaus bewirkt eine Abnahme der Energie des höheren und eine Zunahme der Energie des niedrigeren Energieniveaus (Abbildung 2) und ist ein Maß für die Stärke der Bindung [3, S. 17 f.]. Dieser Vorgang wird als Hybridisierung bezeichnet. Sie bewirkt die Maximierung der Bindung zwischen den Elektronen. Die einzelnen Bindungsarten sind in Abbildung 3 dargestellt. Je nach Stärke der Hybridisierung ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) ergeben sich unterschiedliche Härten [4]. Diamant ist dadurch gekennzeichnet, dass er neben seiner kristallinen Struktur mit Ausnahme der Korngrenzen zu annähernd 100 %  $sp^3$ -hybridisiert ist.



**Abbildung 3 Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs (a) tetragonal (b) trigonal (c) linear [4].**

Die folgende Tabelle liefert eine Gegenüberstellung der Eigenschaften von Graphit und Diamant und sich daraus ergebende Anwendungen.

**Tabelle 1 Physikalische, mechanische, optische und Verschleißeigenschaften [in Anlehnung an [2, S. 23, 5, S. 130 ff.]].**

	Graphit	Diamant
Phasendiagramm Kohlenstoff		
optische Eigenschaften		
Farbe	schwarz, metallisch glänzend	farblos
Brechungsindex $n(\lambda = 546 \text{ nm})$	II 2,15; $\perp$ 1,81	2,43 2,7 bei $\lambda = 230 \text{ nm}$
Reflexionsgrad $R(\lambda=260 \text{ nm})$ [%]	50	30 – 60
Bandlücke	0 eV	5,5 eV
mechanische Eigenschaften		
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,26	3,5
Elastizitätsmodul [GPa]	II: 18,8; $\perp$ : 5,24	1143
Mohshärte	II 1; $\perp$ 4,5	10



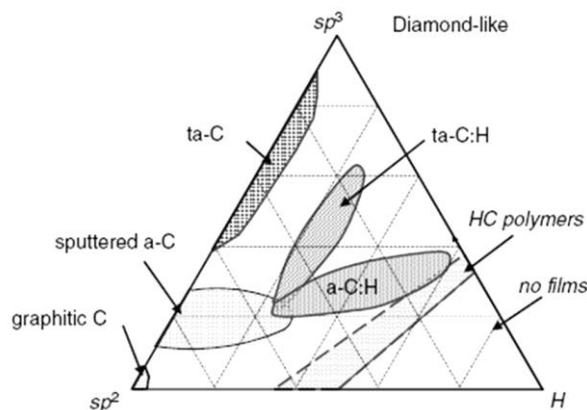
physikalische Eigenschaften		
spezifischer Widerstand [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	II: $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ $\perp$ : 0,2 – 1,0	$10^{14} - 10^{16}$
elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	hoch in II-Richtung: $10^4 - 2 \cdot 10^5$ Isolator in $\perp$ -Richtung: 0,33 – 200	elektrischer Isolator $8 \cdot 10^{-14}$
spezifische Wärmekapazität bei 25 °C [ $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ ]	0,126	6,12
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ ]	4,19	20
Wärmeausdehnungskoeffizient [ $\text{K}^{-1}$ ]	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$
Reibkoeffizient	0,14	< 0,2
Anwendung	als Graphitelektrodenmaterial Vor: gute parallele Ausrichtung der Kristallebenen: Anwendung als Hitzeschilder an Raumfahrzeugen, Bremsscheiben aufgrund starker Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit, in Schmierstoffen, Bleistiften	dekorative Anwendung aufgrund der optischen Eigenschaften hohe Härte, Verschleißbeständigkeit, chemische Inertheit, sehr guter elektrischer Isolator Einsatz als Schleif-, Schneid-, Bohrwerkzeug Spektroskopie: Fenster aus Diamant aufgrund des hohen Transmissionsgrads in breitem Wellenlängenbereich, auch im UV

II...parallel zur z-Achse, entlang der Ebenen

$\perp$  ...entlang der z-Achse, senkrecht zu den Ebenen

Aufgrund seiner Schichtstruktur (siehe Abbildung 1 (b)) sind die Eigenschaften des Graphits im Gegensatz zum Diamant zu einem großen Teil anisotrop, d.h. in unterschiedliche Raumrichtungen weist er unterschiedliche Eigenschaften auf. Je geringer die Teilchengröße der Kristalle ist, desto höher ist der Absorptionsgrad, d.h. diese wie auch der Brechungsindex und die damit verbundene starke Dispersion und der Reflexionsgrad als optische Eigenschaft sind keine Materialkonstanten.

Nach kurzer Einleitung der wichtigsten Modifikationen des Kohlenstoffs und der damit verbundenen chemischen Eigenschaften, soll nun konkret die Einordnung der amorphen Kohlenstoffschichten unter besonderer Berücksichtigung der ta-C Schichten erfolgen. Amorphe Kohlenstoffschichten reihen sich neben kristallinen und Plasmapolymerschichten in die Kohlenstoffschichten ein [1, S. 9]. Bei den amorphen Kohlenstoffschichten ist sowohl eine  $sp^2$ - als auch eine  $sp^3$ - Hybridisierung der Atomorbitale möglich. Welche Bindungsart sich in der amorphen Schicht ausbildet, ist u.a. abhängig von der kinetischen Energie der ablatierten Targetatome. [6, S.16].



**Abbildung 4 Phasendiagramm zur Einordnung der Kohlenstoffschichten nach Robertson [7, S. 2].**

Ta-C Schichten gehören zu den amorphen, wasserstofffreien diamantähnlichen Kohlenstoffschichten. Die Kohlenstoffatome sind tetraedrisch angeordnet. Als diamantähnliche Schichten (engl. DLC - diamond like carbons) sind sie zu einem hohen Anteil (mindestens 70 % bis 85 %)  $sp^3$ -hybridisiert [4, S. 948]. Durch Härtewerte im Bereich von 40 – 75 GPa zählen ta-C Schichten neben Diamantschichten (80 - 100 GPa) zu den superharten Schichten. Die Härte wird u.a. durch den geringen Wasserstoffanteil von weniger als 3 At-% erreicht [1], der die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen sättigt und damit zu einer schwächeren Vernetzung führt [8, S. 210].

Zu den mechanischen Eigenschaften von ta-C Schichten gehören neben einer hohen Härte auch geringe Reibkoeffizienten von  $\mu = 0,10 - 0,15$  aus (ta-C gegen Stahl). Diese Eigenschaft ist auf die geringe Delaminationsneigung der ta-C Schicht gegen metallische Reibpartner aufgrund der kovalenten Atombindungen in der Schicht zurückzuführen [7]. Die Dichte von ta-C beträgt  $3,3 \text{ g/cm}^3$ . Der Elastizitätsmodul als weitere mechanische Kenngröße einer Schicht beschreibt als Materialkonstante das Verhältnis von Spannung  $\sigma$  zu Dehnung  $\epsilon$ . Er ist also ein Maß für die Steifigkeit eines Materials und damit die Dichte der Bindungen zwischen den Atomen. Je höher diese ist, desto größer sind die Spannung im Material und damit der E-Modul. Bezogen auf diese Bindungsanteile kann er damit als Maß für die Fähigkeit,  $\text{sp}^3$ -Hybridisierungen auszubilden, herangezogen werden [7, S. 213]. Bei ta-C Schichten nimmt er je nach Schichtdicke Werte zwischen 400 - 900 GPa an [9, S. 12, 10, S. 925]. Aufgrund der genannten Eigenschaften eignen sich ta-C Schichten zum Einsatz als Verschleißschutzschichten für industrielle Anwendungen jeglicher Art. Derartige Schutzschichten beispielsweise auf Werkzeugen verbessern deren Standzeit und tragen zu einer höheren Wirtschaftlichkeit bei.

## 1.2 Tribologie

Der Grund für Verschleißerscheinungen sind dauerhafte mechanische Wechselwirkungsprozesse zwischen zwei Körpern. Durch tribologische Untersuchungen wird das Verschleißverhalten von Körpern unter Belastung ermittelt. Die Ergebnisse daraus können zur Optimierung der Werkstoffeigenschaften, z.B. zur Entwicklung einer geeigneten Schutzschicht, eingesetzt werden. Beschichtungen können die Eigenschaften des Grundwerkstoffes ergänzen und somit dessen Funktionalität erhöhen. Je nach Art der Beanspruchungen, die an die Schichten gestellt werden, können sie die elektrische Leitfähigkeit, die optischen Eigenschaften wie Reflexion oder Absorption, den Korrosionsschutz und den Verschleißschutz des Grundwerkstoffes verbessern. Verschleißschutzbeschichtungen auf Werkzeugen führen außerdem zu einer längeren Standzeit und verbesserten Oberflächenqualität z.B. durch verringerte Reibkoeffizienten.

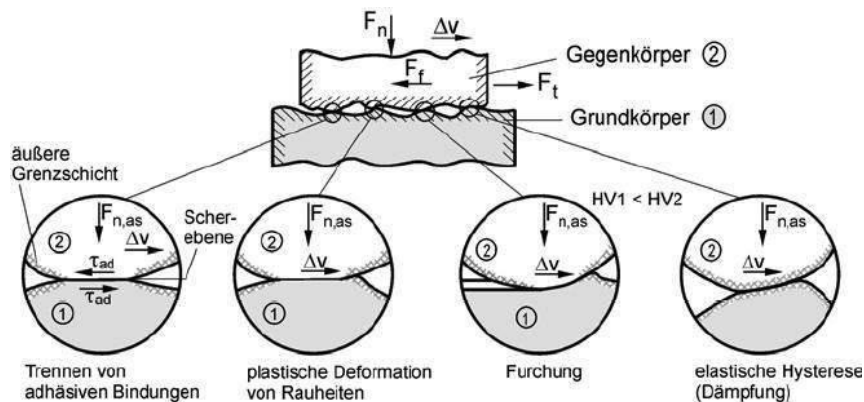
Die Tribologie untersucht die Auswirkungen „aufeinander einwirkender Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung und schließt Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein“ [11, S. 3]. Diese Wechselwirkungen treten innerhalb eines

tribologischen Systems auf, das immer aus einem Grund-, einem Gegenkörper und ggf. einem Zwischenstoff sowie dem umgebenden Medium bestehen kann. Innerhalb dieses Systems treten die beiden Kontaktkörper in Wechselwirkung und bedingen als Ergebnis irreversible Energiedissipation und Oberflächenveränderungen, die in Form von Materialverlust, Reibungs- und Verschleißgrößen messbar sind. Dabei sind der zeitliche Ablauf der Bewegung, die Beanspruchungsdauer, Geschwindigkeiten, Temperaturen und Belastungen relevant. Diese Parameter werden als Beanspruchungskollektiv bezeichnet, die zusammen mit den Systemeigenschaften das Ausmaß von Reibung und Verschleiß bestimmen. Zu den Systemeigenschaften zählen die physikalischen (Dichte, spezifische Wärmekapazität u.a.), mechanischen (Härte, Festigkeit, E-Modul) und geometrischen Eigenschaften der Reibpartner [11], deren Bewegungsform (oszillierend, gleitend, wälzend) sowie die Umgebungsbedingungen (Aggregatzustand, chemische Zusammensetzung, Umgebungsdruck, Wärmeleitfähigkeit) im tribologischen System. Nachfolgend werden Merkmale von Reibung, Verschleiß und Schmierung als Bestandteile der Tribologie erläutert

### *1.2.1 Reibung*

Reibung entsteht durch die Relativbewegung mindestens zweier Reibpartner und wirkt dieser entgegen. Nach der Art, Zustand und Mechanismus der Bewegung erfolgt eine weitere Spezifizierung. Die Art der Reibung ist entweder Rollreibung, Gleitreibung, Stoßreibung oder Bohrreibung. Der vorliegende Aggregatzustand der beteiligten Reibkörper beeinflusst den Zustand des Reibvorgangs. Bei Festkörperreibung liegt eine Wechselwirkung fester Reibpartner vor, die in unmittelbarem Kontakt stehen. Flüssigkeitsreibung beschreibt die Reibung in einem Flüssigkeitsfilm, der beide Reibpartner vollständig voneinander trennt. Gasreibung kann sowohl zwischen zwei vollständig getrennten Festkörpern in einer gasförmigen Zwischenschicht auftreten, als auch als innere Reibung zwischen gasförmigen Stoffen. Mischreibung vereint die Reibzustände Flüssigkeits- und Grenzreibung [11, S. 30]. Bei Grenzreibung liegen auf den Festkörpern Grenzschichten vor, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften von denen des Grundkörpers unterscheiden. Es wird zwischen mechanischen und atomaren bzw. molekularen Wechselwirkungen zwischen den Reibpartnern unterschieden (Abbildung 5) [12, S. 12]. Bei atomaren Vorgängen werden aufgrund von Reibung Bindungskräfte zwischen den Atomen an den äußeren Kontaktflächen wieder zerstört und Energie geht verloren. Zur atomaren Reibung zählt die Adhäsion. Plastische Deformation, Furchung und Dämpfung sind Ergebnisse mechanischer Wechselwirkungen zwischen Grund- und Gegenkörper, die zur Ausbildung der

realen Kontaktflächen führen. Alle vier Reibmechanismen können einzeln oder überlagert auftreten und beeinflussen somit das entstehende Verschleißbild. Der Reibkoeffizient  $\mu$  eines Körpers kennzeichnet das Maß der Reibung. Er errechnet sich aus dem Quotienten aus Reibkraft  $F_R$  und Normalkraft  $F_N$ . Die Reibkraft  $F_R$  ist die Kraft, die das System als Widerstand infolge der Reibung der einwirkenden Relativbewegung entgegensetzt (3. Newtonsches Axiom 'actio = reactio'). Sie setzt sich zusammen aus der wahren Kontaktfläche  $A_r$  und der Scherspannung  $\tau$ , die an der Kontaktfläche anliegt [13, S. 86]. Die Normalkraft  $F_N$  wirkt senkrecht auf die Ebene. Durch Reibung wird Arbeit am System verrichtet. Sie wird zu einem Großteil in Wärme umgewandelt, aber auch Oszillation des Bauteils und so genannte Tribolumineszenzerscheinungen sind möglich [12, S. 30]. Das Auftreten von Verlustgrößen steigert die Bedeutung des Einsatzes von Schmiermitteln. Abbildung 5 gibt eine Übersicht über die genannten Reibmechanismen.



**Abbildung 5 Reibmechanismen in einem tribologischen System [12, S. 18].**

$F_n$ ...Normalkraft;  $F_t$ ...Tangentialkraft;  $F_r$ ...Reibkraft;  $\Delta v$ ...Relativgeschwindigkeit;

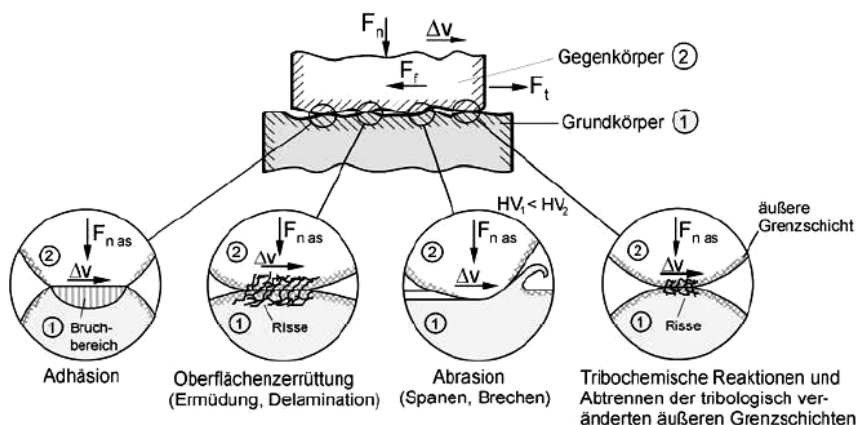
$F_{n, as}$ ...Normalkraft auf Rauheitskontakt;  $\tau_{a, d}$ ...Scherspannung zum Scheren einer adhäsiven Bindung, HV..Vickershärte

### 1.2.2 Verschleiß

Verschleiß wird als „der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“ definiert [11, S. 5]. Verschleiß bewirkt eine Veränderung der Stoff- und Formeigenschaften in der beanspruchten Schicht und tritt dann auf, wenn Grund- und Gegenkörper direkt aufeinander reiben ohne entsprechende Schmierung bzw.

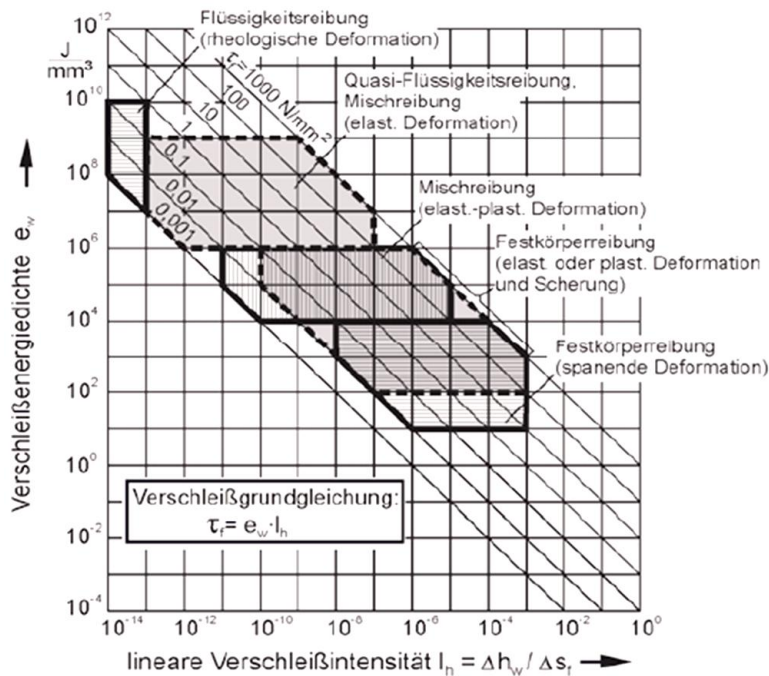
wenn der Schmierfilm eine kritische Untergrenze überschreitet. Eine Übersicht über die Verschleißarten, die je nach Systemstruktur und auftretendem Verschleißmechanismus unterschiedliche tribologische Beanspruchung hervorbringen, ist in [11, S. 14] aufgelistet. Insgesamt werden vier unterschiedliche Verschleißmechanismen definiert, die nach Auftreten physikalischer und chemischer Wechselwirkungsprozesse beim Einwirken des Beanspruchungskollektivs unterschieden werden.

Zu den energetisch-physikalischen Verschleißmechanismen zählen Abrasion und Oberflächenzerrüttung. Abrasion beschreibt den durch Energieeinbringung bewirkten Materialabtrag durch Mikrozerspanungsprozesse (Ritzen). Oberflächenzerrüttung resultiert aus der Ermüdung und Rissbildung in oberflächennahen Bereichen aufgrund tribologischer Wechselwirkungen, die eine Materialtrennung herbeiführen. Zu den chemisch-stofflichen Mechanismen zählen Adhäsion und tribochemische Reaktionen. Adhäsion wird durch Ausbildung und Trennung von Haftverbindungen zwischen Grenzflächen hervorgerufen, was auch als Kaltverschweißung bezeichnet wird. Tribochemische Reaktionen sind das Ergebnis chemischer Reaktionen zwischen Grund-, Gegenkörper und Umgebungsmedium, die aufgrund tribologischer Wechselwirkungen entstehen und Reaktionsprodukte, z.B. Reaktionsschichten oder Partikel hervorbringen [11, S. 13]. Abbildung 6 verbildlicht die Vorgänge für die unterschiedlichen Verschleißmechanismen. Auch die genannten Verschleißmechanismen können einzeln oder überlagert auftreten und bringen demnach unterschiedliche Verschleißbilder hervor.



**Abbildung 6 Verschleißmechanismen zwischen Grund- und Gegenkörper [12, S. 25].**

Die Einordnung der einzelnen Reibungszustände wird in Abbildung 7 verdeutlicht. Sie zeigt die Abnahme der Verschleißenergiedichte  $e_w$  beim Übergang von Flüssigkeits- zu Misch- und Festkörperreibung bei steigender Verschleißintensität  $I_H$ .



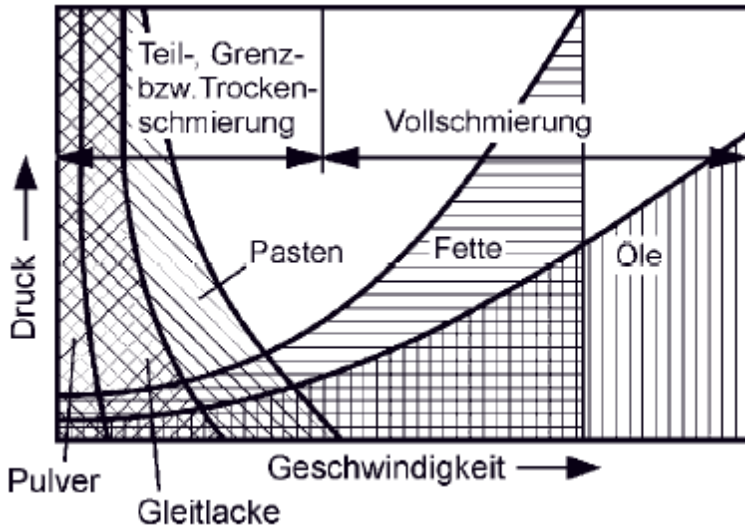
**Abbildung 7 Verschleißenergiedichte in Abhängigkeit von der Verschleißintensität [12, S. 29].**

Aus Verschleißenergiedichte  $e_w$  und der linearen Verschleißintensität  $I_H$  (Quotient aus Verschleißhöhe  $\Delta h_w$  und Reibweg  $\Delta s_f$ ) wird die Schubspannung  $\tau_f$  ermittelt. Sie wird bestimmt aus der Reibkraft, die auf die beanspruchte Fläche wirkt.

### 1.2.3 Schmierung

Durch den Einsatz von Schmiermitteln können Reibung und Verschleiß gering gehalten werden, da der direkte Kontakt beider Reibpartner durch den Schmierfilm vollständig oder teilweise verhindert wird. Weiterhin werden o.g. Reaktionsprodukte, die während des Bauteileinsatzes aufgrund von Reibung und Verschleiß entstehen, abgeführt. Zusätzlich kann Wärme abtransportiert werden, die aufgrund der eingebrachten Energie bei der Wechselwirkung zwischen den Körpern entsteht und die vorzeitige Korrosion des Bauteils verhindert werden. Abbildung 8 zeigt mögliche Schmierzustände auf.





**Abbildung 8 Einsatz von Schmiermitteln und Darstellung der Schmierzustände in Abhängigkeit von den Reibgeschwindigkeiten.**

Diese sind Vollschmierung, Teilschmierung, Grenz- und Trockenschmierung. Diese Schmierzustände unterscheiden sich in ihrem Ausmaß und bestimmen die Art der vorliegenden Reibung durch charakteristische Reibkoeffizienten und in Folge dessen die Verschleißrate (zur Ermittlung siehe [11, S. 35]). So führt Vollschmierung zu einer kompletten Abgrenzung der beiden Reibpartner und somit zu Flüssigkeitsreibung. Dieser Zustand wird prinzipiell angestrebt, da er sehr niedrige Reibkoeffizienten zur Folge hat [14, S. 625]. Die nächste Stufe ist Teilschmierung, die dann eingeleitet wird, wenn der Schmierfilm partiell dünner wird und nicht mehr eine vollständige Trennung beider Reibpartner bewirkt. Dies kommt der Mischreibung gleich. Dieser Effekt kann bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten auftreten. Es folgen Grenzschmierung und Grenzreibung. Dabei kommt es zur Ausbildung von Grenzschichten, z.B. Oxidschichten. Sie entstehen durch Wechselwirkungsreaktionen der Oberflächen mit dem Schmierstoff und dessen Inhaltsstoffen und erreichen Schichtdicken von 1 bis zu 10 nm. Dazu gehören Physisorption, Chemisorption und tribochemische Reaktionen, die sich durch die molekularen Bindungsenergien der beteiligten Stoffe unterscheiden [12, S. 40]. Bei Grenzschmierung und Grenzreibung ergeben sich bereits höhere Werte für die Reibkoeffizienten und bei Festkörperreibung erreichen diese ihren maximalen Wert. Diese Art der Reibung liegt vor, wenn keine Schmierung zum Einsatz kommt und sich somit Grund- und Gegenkörper direkt berühren [12, S. 32]. Vor allem bei schwierigen Betriebsbedingungen wird dieser Zustand gewählt. Dazu zählen hohe Belastungen in Verbindung mit niedrigen



Gleitgeschwindigkeiten, aggressive Umgebungsmedien oder sehr hohe bzw. sehr tiefe Temperaturen [12].

Der Aggregatzustand des Schmiermittels kann flüssig (z.B. Öle), fest (z.B. Pasten) oder auch gasförmig (z.B. Luft) sein. Je nach Einsatzbereich können verschiedene Arten von Schmierstoffen unterschieden werden. Möglich sind flüssige Schmierstoffe wie synthetische und natürliche Öle, Fette und Festschmierstoffe. Dazu zählen Pasten, Pulver und Gleitlacke [12, S. 30]. Charakteristische Kenngrößen sind u.a. die dynamische Viskosität  $\eta$ , d.h. die Zähflüssigkeit des Schmiermittels, die die Menge der Flüssigkeitsschmierung bestimmt. Die Viskosität eines Stoffes sinkt mit steigender Temperatur und steigt mit größer werdendem Druck [12, S. 56]. Weiterhin sind Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung, Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Brennpunkt, Alterungsbeständigkeit, Menge, Benetzungsfähigkeit des Schmiermittels von Bedeutung [15, S. 33]. Die Eigenschaften beschreiben einen Schmierstoff näher und bestimmen dessen Einsatzbereich, der durch den Anwendungstemperaturbereich des tribologischen Systems bestimmt wird [12, S. 43 ff.].

### **1.3 Mikrostrukturierung**

#### *1.3.1 Mikrostrukturierung mittels KrF- Excimerlaser- und fs-Laserstrahlung von unbeschichteten und mit ta-C beschichteten Substraten*

Zum Einbringen definierter Strukturen in die Oberfläche eines Festkörpers können verschiedene Technologien angewandt werden. Neben der Mikrostrukturierung mittels Femtosekunden (fs) – und KrF – Excimerlaserstrahlung zählen dazu auch die Elektronenstrahlolithographie, elektrochemische Abscheidung sowie Photolithographie. Vorteile der Mikrostrukturierung von Festkörperoberflächen mittels Laser sind:

- geringe Wärmebeeinflussung der Probe
- hohe Wiederholgenauigkeit und Effizienz
- materialflexible Anwendung (z.B. Kunststoffe, Metalle, Keramiken, Verbundmaterialien, Glas).

Neben diesen Vorteilen bieten sich natürlich noch die allgemeinen Vorzüge von Lasern, berührungslos, kraftfrei und lokal auf dem Werkstück einsetzbar zu sein. Außerdem kann im

Gegensatz zum Strukturieren mittels Ätzprozess auf den Einsatz chemischer Reaktionsmittel verzichtet werden [16, S. 1299, 17, S. 512].

Der Grund für den Einsatz von Kurzpulslasern wie fs-Lasern zur Mikrostrukturierung von metallischen Festkörpern liegt in der sehr kurzen Wechselwirkungszeit des Laserstrahls mit dem Metallgitter. So kann im Gegensatz zu ns-Pulsen gewährleistet werden, dass praktisch keine thermische Diffusion auftritt, sondern die Energie des Laserstrahls auf eine sehr kleine Einwirkzone begrenzt bleibt. Die Ablation des Materials erfolgt durch Verdampfung und Ausbildung eines Plasmas. Das bringt den Vorteil, dass keine Schmelzzonen und kaum Grat und damit sehr genaue Strukturgeometrien erzielt werden können [18, S. 141].

Die kurze Wellenlänge von UV-Lasern sorgt für hohe Ortsauflösung der erzeugten Mikrostrukturen und die hohe Absorption von Metallen erhöht die Effizienz der Strukturzeugung mittels Laser [19, S. 269]

Die Oberflächenrauheit als Strukturmerkmal steigt durch Erhöhung der Laserpulsfluenz  $H$  [26, S. 61, 20, S. 819, 21, S. 4823].  $H$  beschreibt das Verhältnis von Pulsenergie  $E_p$  zur Querschnittsfläche im Fokus  $A_f$  und bestimmt die Größe der Geometrien, die erreicht werden können.

### *1.3.2 Tribologische Eigenschaften mikrostrukturierter DLC-Schichten*

Durch den Kontakt zweier Reibpartner in einem tribologischen System treten verschiedene Reibungszustände in Wechselwirkung und infolge dessen wird Material abgetragen. Im Reibverlauf werden bei Verwendung von Schmiermitteln zunächst Schmierfilme, dann Oxidschichten und letztlich Adsorptionsschichten abgetragen, die eine vor Verschleiß schützende Funktion ausüben sollen [22, S. 181]. Durch das Einbringen periodischer Mikrostrukturen ändert sich die Rauheit einer mit ta-C beschichteten Oberfläche. Da damit auch die Ausbildung von Transferschichten gesteuert wird, kann das tribologische Verhalten eines Werkstücks direkt beeinflusst werden [23, S. 25].

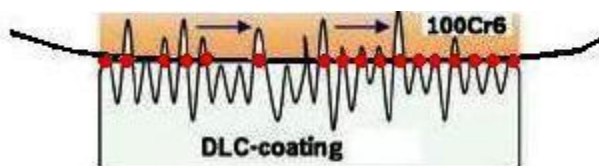
Das Einbringen verschiedener Geometrien wie Sacklochbohrungen oder so genannter Ripples in die Oberfläche der harten ta-C Schicht dient letztlich dem Zweck, die reale Kontaktfläche mit dem Reibpartner zu verringern. Die mittels Laser abgetragenen Lochstrukturen wirken als Reservoir. Der beim Reibkontakt entstehende Materialabtrag des weicheren Reibpartners kann

zum einen aufgefangen werden, um ihn aus der direkten Wechselwirkungszone zwischen den Reibpartnern zu entfernen [24, S. 1034]. Dies verkürzt gleichzeitig die Zeit für tribochemische Reaktionen [25, S. 1295]. Zum anderen kann in den Löchern oder Gräben das Schmiermittel im Falle eines Einsatzes gespeichert und somit der Reibzustand Flüssigreibung länger aufrechterhalten werden.

Ripples stellen selbst organisierte regelmäßige Gitterstrukturen dar, deren periodischer Abstand in etwa der verwendeten Laserwellenlänge entspricht. Nachfolgend soll der Einfluss von Rippelmikrostrukturen auf die tribologische Wechselwirkung zwischen den zwei Reibpartnern näher erläutert werden, wobei sich die Ausführungen auf DLC-Schichten im Allgemeinen beziehen. Das betrachtete Kugelmateriale ist Stahl 100Cr6.

Vor allem bei hohen Lasten und in der so genannten Einlaufphase tritt durch die Rauheitsspitzen der strukturierten DLC-Schicht plastische Verformung des weicheren Kugelmateriale und infolge dessen abrasiver Verschleiß an der Kugel auf. Bei hohen Lasten kann dies auch zum Abbrechen der Rauheitsspitzen auf der Schicht führen, wie es in

Abbildung 9 durch die roten Markierungen dargestellt ist. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen Kugel und Probe vergrößert. Aufgrund der Vielzahl an Rippeln bleibt das von der wahren Kontaktfläche abgetragene Volumen gering und damit ebenfalls die Verschleißrate der Probe.



**Abbildung 9 Tribologische Wechselwirkung zwischen DLC Schicht und Kugelmateriale 100Cr6 [in Anlehnung an 27, S. 1190].**

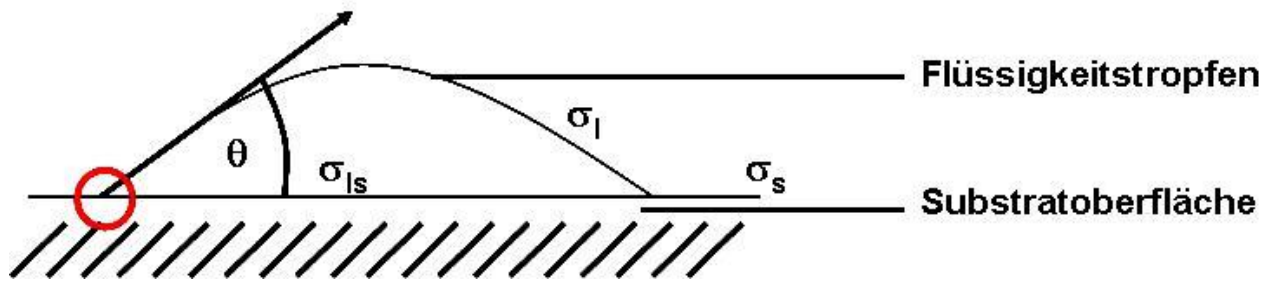
Bereits zu Beginn der Einlaufphase kommt es durch die Rauheit der Probe zur Ausbildung einer Eisenoxidschicht auf der Stahlkugel. Diese kann deutlich härter sein als das Kugelmateriale 100Cr6 und somit den Verschleiß der Kugel senken [27, S. 1191]. Die Bildung dieser Oxidschicht wird durch die Rauheitsspitzen vorangetrieben, da dort durch die Pressung und den dauerhaften tribologischen Kontakt die Temperaturen erhöht sind. Auf diese Art kann die Rauheit der Schicht das Verschleißverhalten der Reibpartner beeinflussen.

Eine weitere Möglichkeit, die tribologischen Eigenschaften von DLC-Schichten zu beeinflussen, ist die laserinduzierte Modifizierung der Schichtoberfläche. Durch die Einkopplung von Energie und Wärme in das Material kann die charakteristische  $sp^3$ -haltige Schicht lokal in eine graphitartige  $sp^2$ -haltige Struktur umgewandelt werden, die als Festschmierstoff agiert. Dies kann durch Senkung der Laserpulsfluenz  $H$  erfolgen [19, S. 271, 26, S 59]. Die Ausbildung graphitartiger Strukturen verbessert das Schmierverhalten zwischen den zwei Reibpartnern und kann somit den Reibkoeffizienten senken [27, S. 1185, 1188]. Durch den engen Kontakt und die damit verbundenen hohen lokalen Kräfte kommt es beim tribologischen Kontakt eines DLC-beschichteten Körpers gegen eine unbeschichtete Stahlkugel ebenfalls zur Ausbildung einer graphitischen Zwischenschicht auf der Kugel. Dieser Prozess kann jedoch durch die Modifizierung der Oberfläche mittels Laser beschleunigt werden.

Die durch die Mikrostrukturierung erhöhte Rauheit der Oberfläche beeinflusst das Benetzungsverhalten eines Schmiermittels auf der Probe.

#### **1.4 Benetzung**

An Grenzschichten treten zwischen zwei Stoffen je nach Aggregatzustand unterschiedliche Grenzflächeneffekte auf. Bei Wechselwirkungen zwischen zwei Festkörpern tritt Adhäsion, beim Kontakt fester und gasförmiger Stoffe Adsorption auf. Für die nachfolgenden Untersuchungen ist vor allem die Wechselwirkung zwischen Festkörper und Flüssigkeit von Bedeutung. Unter Benetzung wird nach DIN Entwurf 55660-1 der adhäsive Kontakt zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit verstanden [28, S. 6]. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit wird eine Tangente an den Tropfen im Dreiphasenpunkt angelegt (Abbildung 10). Dessen Position ist durch den roten Kreis gekennzeichnet. Der Kontaktwinkel  $\theta$  schließt den Bereich zwischen dieser Tangente und der Substratoberfläche ein. Er kann Werte zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  annehmen, wobei  $0^\circ$  vollständige Benetzung, auch Spreitung genannt, und  $180^\circ$  eine vollständige Nichtbenetzung bedeuten. Kontaktwinkel zwischen Wasser und einer Oberfläche größer als  $90^\circ$  weisen auf hydrophobe Oberflächen hin. Ab Kontaktwinkeln von  $150^\circ$  wird von Superhydrophobie gesprochen. Hydrophile Oberflächen hingegen ermöglichen lediglich Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  [29, S. 61].



**Abbildung 10 Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten in Anlehnung an DIN Entwurf 55660-1.**

$\sigma_{ls}$  Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche [ $\text{mJ/m}^2$ ]

$\sigma_l$  Oberflächenspannung der Flüssigkeit [ $\text{mN/m}$ ]

$\sigma_s$  Grenzflächenenergie des Festkörpers [ $\text{mJ/m}^2$ ]

$\theta$  Kontaktwinkel

Der Parameter  $\sigma$  kennzeichnet die Grenzflächenenergie (bei Wechselwirkung zu Festkörpern) bzw. Grenzflächenspannung (bei Wechselwirkung zu Flüssigkeiten) in den Stoffen, hervorgerufen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen an den Grenzflächen. Die jeweiligen Indizes l und s bezeichnen die flüssigen (engl. liquid) und festen (engl. solid) Grenzflächen. Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenenergien  $\sigma_l$ ,  $\sigma_s$  und  $\sigma_{ls}$  zwischen den Phasen beeinflussen den Wert des Kontaktwinkels. Da Phasengrenzen immer Zustände erhöhter Energie darstellen, ist jedes Molekül im Inneren einer flüssigen Phase bestrebt, die Oberfläche des Tropfens, die die Phasengrenze darstellt, so gering wie möglich zu halten und somit den Zustand niedrigster Energie einzunehmen. Um ein Molekül entgegen seiner Vorzugsrichtung, die ins Innere der flüssigen Phase gerichtet ist, nach außen zu bewegen, um damit die Oberfläche zu vergrößern, muss Arbeit verrichtet werden. Die Oberflächenenergie ist demnach ein Maß für die Arbeit, die verrichtet werden muss, um die Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens zu vergrößern. Je größer die Oberfläche eines Tropfens ist, desto größer ist dessen Oberflächenenergie und desto geringer der Kontaktwinkel [30, S. 387, 31, S. 43].

Hydrophobe Oberflächen verbessern durch eine schlechte Benetzung und einen Abtransport der Flüssigkeit die Korrosionsbeständigkeit eines Materials und minimieren die Reibung. Hydrophile Oberflächen hingegen bieten den Vorteil, dass Flüssigkeiten einen Festkörper gut benetzen. Sie

erhöhen die Adhäsionsneigung zwischen zwei Materialien [32, S. 312] und können vor allem bei Schmierungsprozessen eingesetzt werden [33, S. 2072].

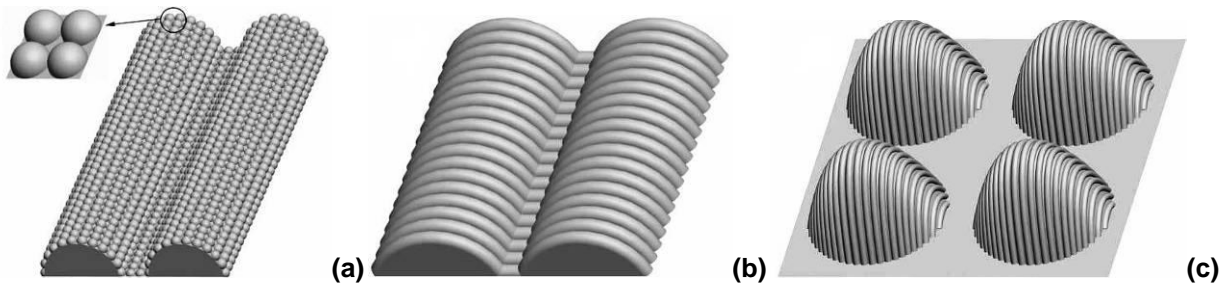
#### *1.4.1 Benetzungsverhalten von ta-C Schichten*

Der Zusammenhang zwischen dem  $sp^3$ -Gehalt eines Materials und dessen Benetzbarkeit ist, dass mit steigendem  $sp^3$ -Gehalt rauere Oberflächen erzielt werden und sich kleinere Kontaktwinkel einstellen [34, S. 286]. Der Kontaktwinkel von Wasser auf abgeschiedenem ta-C beträgt zwischen 75 und 80 ° [5, S. 268]. Die Oberflächenenergie ist aufgrund einer nahezu hydrophoben Benetzung gering. Dies ist wichtig, da mit größeren Kontaktwinkeln der Einfluss der Adhäsionskräfte auf den Tropfen abnimmt [35, S. 4825]. Durch den Ionenbeschuss von ta-C Schichten in einem Gasplasma kann das Benetzungsverhalten durch die Wahl des entsprechenden Gases konkret beeinflusst werden. Sauerstoff- und Stickstoffionen beispielsweise bewirken eine Erhöhung der Oberflächenenergie, während Fluor und Silizium die Oberflächenenergie herabsetzen. Allerdings kann der Einsatz von Dotiergasen auch die mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul senken [36, S. 1125].

#### *1.4.2 Beeinflussung des Benetzungsverhaltens durch Erzeugung unterschiedlicher Mikrostrukturen*

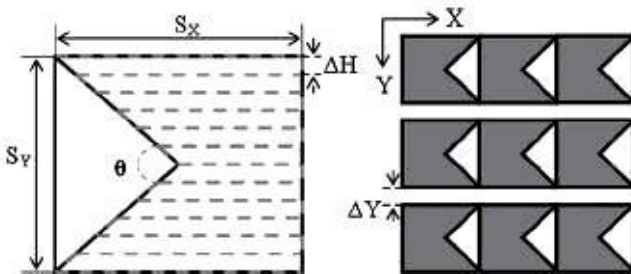
Zorba et al. haben am Beispiel von Silizium gezeigt, dass durch die chemische Behandlung einer Probe maximale Kontaktwinkel von 120 ° erreicht werden können [20, S. 819]. Um eine Oberfläche superhydrophob zu machen, muss zusätzlich die Oberflächenstruktur verändert werden

Wu et al. gelang mittels fs-Laser das Erzeugen von so genannten 'Dual-Scale' - Rauheiten. Den Mikroripplestrukturen werden zur gleichen Zeit zusätzliche Nanostrukturen überlagert. Diese entstehen durch die Interferenz des reflektierten Laserstrahls mit den Plasmonen der Metalloberfläche, die durch die periodische Energieübertragung früherer Laserpulse an das Metallgitter entstehen [29, S. 62, 37, S. 7278]. Solche überlagerten Strukturen mit verschiedenen Rauheiten werden als laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (engl. laser-induced periodic surface structures LIPSS) bezeichnet (Abbildung 11).



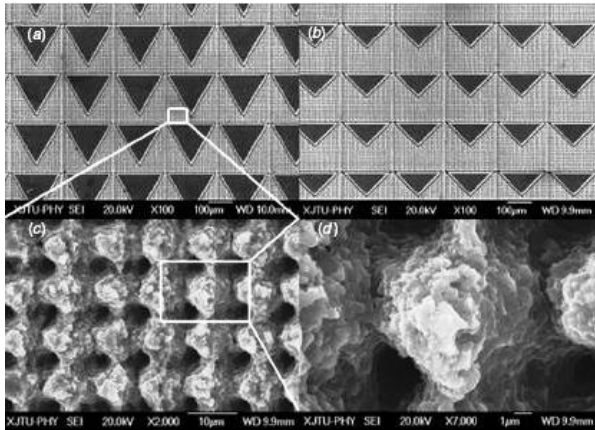
**Abbildung 11 Erzeugte LIPSS bei verschiedenen Fluenzen (a)  $0,08 \text{ J/cm}^2$  (b)  $0,24 - 0,60 \text{ J/cm}^2$  (c)  $0,80 - 2,40 \text{ J/cm}^2$  [29, S. 64 – 65].**

Sie bewirken die Superhydrophobie des Materials. Die Ausrichtung der LIPSS kann sowohl senkrecht zur als auch entlang der Polarisierung des Laserstrahls erfolgen. Die Periodizität der Ripples lag bei einer Fluenz  $H = 0,2 \text{ J/cm}^2$  bei  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ , d.h. im Bereich der Wellenlänge des fs-Lasers, der in den Untersuchungen bei  $\lambda = 775$  bzw.  $800 \text{ nm}$  Laserstrahlung emittierte und auf eine Größe von  $180 \text{ }\mu\text{m}$  fokussiert wurde [5, 29]. Die Breite und Höhe der Ripples betrug bei dieser Fluenz  $0,35 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Periodizität und Höhe der Ripples werden mit steigender Fluenz größer (a - c). Damit steigen auch die Rauheit und die Kontaktwinkel auf der Probe (Abbildung 14). Die mittels fs-Laser erzeugten Geometrien waren Ripples (Abbildung 11 (b)), Spikes (Abbildung 11 c), Dreieckstrukturen (Abbildung 12 und Abbildung 13) und erfolgten auf unterschiedlichsten Materialien, wie Stählen mit unterschiedlichem Legierungsgehalt, Ti-6-4, Silizium u.a.



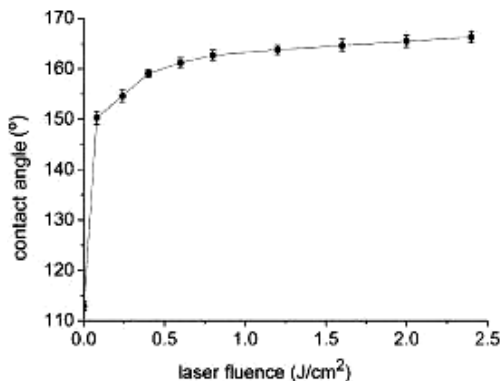
**Abbildung 12 Erzeugte hierarchische Dreieckstruktur auf Si.**





**Abbildung 13 Variation der Scheitelwinkel der Dreieckstrukturen.**

Eine Besonderheit bei Silizium ist das anisotrope Benetzungsverhalten. Aus verschiedenen Messrichtungen ergeben sich unterschiedliche Kontaktwinkel. Abbildung 12 zeigt Dreieckstrukturen auf Silizium. Die Benetzbarkeit sinkt mit größer werdender Spaltbreite  $\Delta Y$ , jedoch werden die Kontaktwinkel aufgrund der Anisotropie in unterschiedlichem Ausmaß kleiner [38, S. 3].

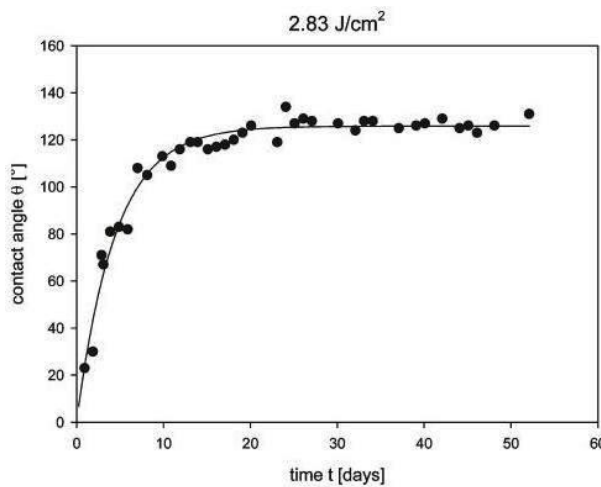


**Abbildung 14 Abhängigkeit der Größe des Kontaktwinkels von der Laserpulsfluenz H.**

Kietzig et al. konnten zeigen, dass die chemische Zusammensetzung eines Materials und damit die Benetzbarkeit einer zeitlichen Abhängigkeit unterliegt. Das Benetzungsverhalten der untersuchten Stähle und Metallproben verlagerte sich im zeitlichen Verlauf nach der Mikrostrukturierung mittels fs-Laser von hydrophil zu hydrophob. Die Veränderung des Benetzungsverhaltens wird auf die Anlagerung von Kohlenstoff auf der strukturierten Oberfläche im Zeitverlauf zurückgeführt [21]. Superhydrophobe Oberflächen entstehen folglich durch das Zusammenwirken von veränderter Oberflächentopographie durch die Bearbeitung mit fs-Laser und die chemische Zusammensetzung der Probe. Aus Abbildung 15 wird deutlich, dass sich der



Kontaktwinkel bei einer gegebenen Fluenz  $H = 2,83 \text{ J/cm}^2$  von einem unmittelbar nach der Mikrostrukturierung sehr geringen an einen deutlich höheren stabilen Wert im Zeitverlauf annähert.



**Abbildung 15** Steigender Kontaktwinkel auf einer Probe im Zeitverlauf am Beispiel  $H = 2,83 \text{ J/cm}^2$ .

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in unterschiedlichen zeitlichen Abständen konnte die quantitative Elementzusammensetzung der Probenoberfläche bestimmt werden. Unmittelbar nach der Mikrostrukturierung wiesen die Oberflächen der untersuchten Stahlproben höhere Kohlenstoffgehalte auf als davor. Dies wird damit begründet, dass die sehr hohe Energie der kurzen Laserpulse die Zerfallsreaktion des Kohlenstoffs aus der Luft und dessen Anlagerung an der Oberfläche fördert. Durch die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  diffundieren die Sauerstoffanionen auf freie Gitterplätze und bilden auf der Oberfläche  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Im Zeitverlauf wurden mittels XPS erhöhte Kohlenstoff- und verringerte Eisen- und Sauerstoffgehalte an der Oberfläche nachgewiesen. Dieser Prozess wurde sowohl bei den unterschiedlich legierten Stählen mit einem natürlichen Eisengehalt als auch bei der Legierung Ti-6-4 nachgewiesen. Der Grund für das zunächst beobachtete hydrophile Benetzungsverhalten der Proben mit Kontaktwinkeln zwischen  $60$  und  $85^\circ$  liegt daran, dass das Eisenoxid des Stahls hydrophil ist. Durch die Kohlenstoffanlagerung, die mit der Mikrostrukturierung eingeleitet wird, werden die rauen hydrophilen Schichten mit unpolarem Kohlenstoff bedeckt, deshalb die geringeren nachgewiesenen Gehalte von Eisen und Sauerstoff im Zeitverlauf. Da die Ablagerung langsam geschieht, ändert sich auch die Ausbildung superhydrophober Oberflächen erst im Verlauf mehrerer Tage bis Wochen [21, S. 4825 – 4826]. Die Legierungen, die mit geringen Fluenzen von  $0,78 \text{ J/cm}^2$  bearbeitet wurden, wiesen schnellere Anstiege der Kontaktwinkel im Zeitverlauf auf und erreichten eher einen stabilen Wert. Dies kann damit erklärt

werden, dass bei geringen Fluenzen mehr Kohlenstoff an der Oberfläche angelagert wird, der das hydrophile Eisenoxid des Stahls bedeckt. Die Zerfallsreaktion des  $\text{CO}_2$  geht umso schneller, je weniger Sauerstoff bzw. je mehr Kohlenstoff auf der Oberfläche ist. Damit ist der Zusammenhang zu den schnell ansteigenden Kontaktwinkeln bei geringen Fluenzen hergestellt. Eine direkte Korrelation zwischen steigendem Kohlenstoffgehalt und steigenden Kontaktwinkeln konnte nachgewiesen werden [21, S. 4825].

Ein superhydrophobes Benetzungsverhalten der Strukturen wird für die tribologischen Untersuchungen in dieser Arbeit nicht angestrebt. Die durchgeführten Versuche mit DI-Wasser sollen Aussagen zum Benetzungsverhalten der hergestellten ta-C Schichten und anderer Werkstoffe ermöglichen.

#### 1.4.3 Einfluss der Rauheit auf Benetzungsverhalten und Tribologie

Durch die Rauheit wird die reale Oberfläche einer Probe vergrößert. Außerdem wird bei einer rauen Oberfläche die unmittelbare Kontaktzone zwischen Tropfen und Probe verkleinert, da Luft zwischen den Rauheitsspitzen eingeschlossen wird, so dass der Tropfen durch diese Moleküle getragen wird [39, S. 324]. Diese zwei Modelle wurden von Wenzel im Jahr 1936 und Cassie und Baxter (1944) erstmals formuliert. Die Gleichung für die Berechnung des Kontaktwinkels einer glatten Oberfläche (nach Young) lautet [in Anlehnung an 39, S. 324]:

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}}$$

**Formel 1**

Der mathematische Zusammenhang zwischen Oberflächenrauheit und Kontaktwinkel kann über die Gleichung nach Wenzel hergestellt werden:

$$\cos \theta^* = R \cdot \cos \theta = R \cdot \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}}$$

**Formel 2**

R...Rauheit der Oberfläche, dargestellt als Verhältnis von realer zu scheinbarer Oberfläche

$\sigma_{ii}$ ...Grenzflächenenergie pro Flächeneinheit bezogen auf die Zustandsgrenze fest – flüssig, fest – gasförmig, flüssig – gasförmig

Wenn das Verhältnis aus realer zu scheinbarer Kontaktfläche und damit der Wert für  $R > 1$  ist, gilt für das Verhältnis der Kontaktwinkel  $\theta^* > \theta$ . Das bedeutet, bei rauerer Oberfläche ist der

Kontaktwinkel größer. Bei glatten Oberflächen ist  $\theta^* < \theta$ , der Wert für R also nicht größer 1 [39, S. 324]. Die Kausalität zwischen erhöhter Rauheit, größeren Kontaktwinkeln und geringerer Oberflächenenergie kann auf die Minimierung der Reibung erweitert werden. In Kapitel 1.2.1 wurde der Zusammenhang zwischen Reibkraft und realer Kontaktfläche über folgende Formel hergestellt.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} = \frac{A_R \cdot \tau}{F_N}$$

**Formel 3**

Diese hängt direkt von der Oberflächenenergie ab. Das bedeutet, dass mit Senkung der Oberflächenenergie auch die reale Kontaktfläche verringert wird und damit auch die Reibkraft, die direkt proportional zum Reibkoeffizienten  $\mu$  ist. Folgende Gleichung nach Johnson, Kendall und Roberts drückt diese Abhängigkeit der Größe der Kontaktfläche von der Adhäsionsneigung eines Materials aus [in Anlehnung an 35, S. 4825]:

$$A_r = \pi \cdot \left[ \frac{R}{K} \cdot \left( F_N + 6\pi\sigma R + \left[ 12\pi\sigma R F_n + (6\pi\sigma R)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

**Formel 4**

R.. Größe der Kontaktspitze, K.. effektiver E-Modul,  $F_N$ .. Normalkraft,  $\sigma$ .. Oberflächenenergie des Materials

Die Mikrostrukturierung kann demnach, ähnlich wie die Beschichtung, bei der tribologischen Beanspruchung eines Bauteils dessen Reibkoeffizient senken und die Verschleißbeständigkeit und damit die Lebensdauer erhöhen.

## 2 Experimentelle Untersuchungen

### 2.1 Verschleißuntersuchungen mittels Pin-on-Disk Tribometer

Die Verschleißuntersuchungen werden am Tribometer der Firma CSM Instruments durchgeführt. Die Anordnung von Prüf- und Gegenkörper erfolgt gemäß Abbildung 16. Die Probe wird auf einem Probenhalter befestigt. Die Kugel als Gegenkörper wird in einer zylindrischen Führung verschraubt, um eine Drehung der Kugel zu verhindern und den Einflussbereich auf der Kugel während des gesamten Versuchs konstant zu halten. Vor der Versuchsdurchführung werden sowohl die Probe als auch die Kugel mit Ethanol gereinigt. Die Anordnung befindet sich zum Schutz vor äußeren Störeinflüssen unter einer Abdeckung (Abbildung 17).

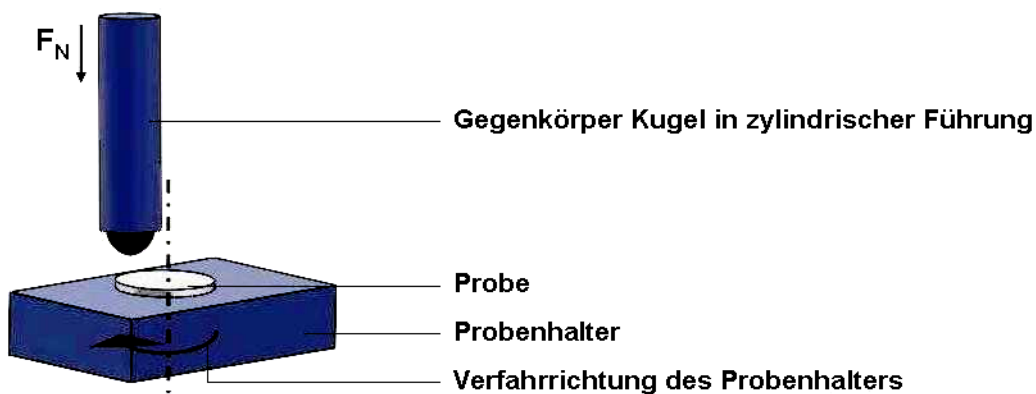
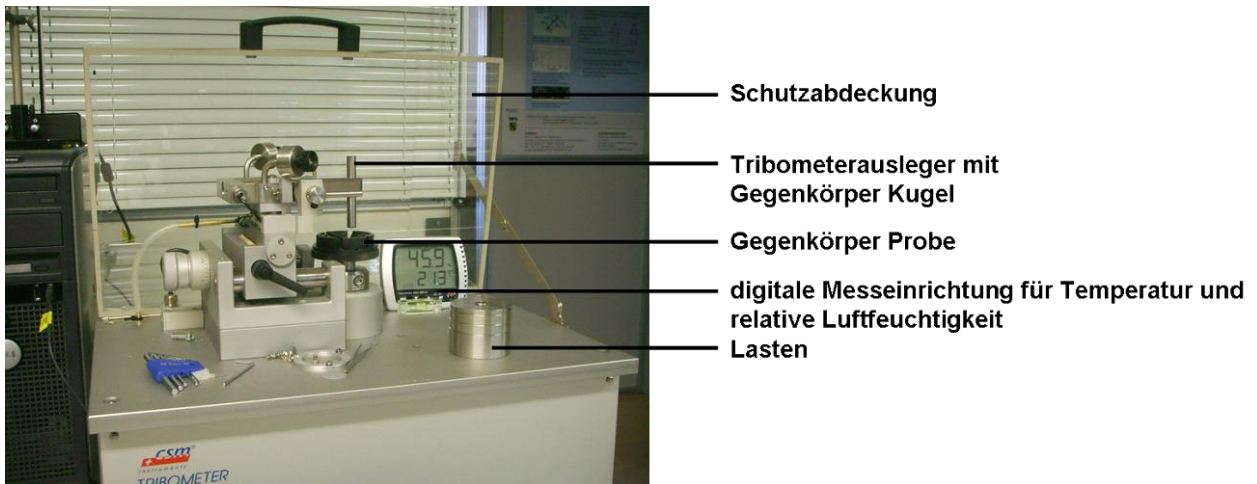


Abbildung 16 Prinzipskizze der Verschleißmessungen am Tribometer.

Sollte ein Zusatzgas wie Stickstoff oder aber Druckluft eingesetzt werden, sorgt der Rezipient für eine räumliche Trennung zum Umgebungsmedium, in dem Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit konstant gehalten werden können. Der zuvor eingestellte Radius der Kugel vom Probenmittelpunkt aus bleibt während des Messverlaufs konstant, der Probenteller dreht sich mit einer konstanten Drehgeschwindigkeit in eine Richtung. Die Reibkraft wird vom Programm aufgezeichnet und direkt aus dem Quotienten von Reibkraft zu Normalkraft der Reibkoeffizient  $\mu$  errechnet. Dieser wird je nach eingestellter Messfrequenz intervallweise dokumentiert und kann nach der Messung in einem Diagramm als Funktion der Prüfstrecke veranschaulicht werden (Abbildung 18).



**Abbildung 17 Tribometermessplatz.**

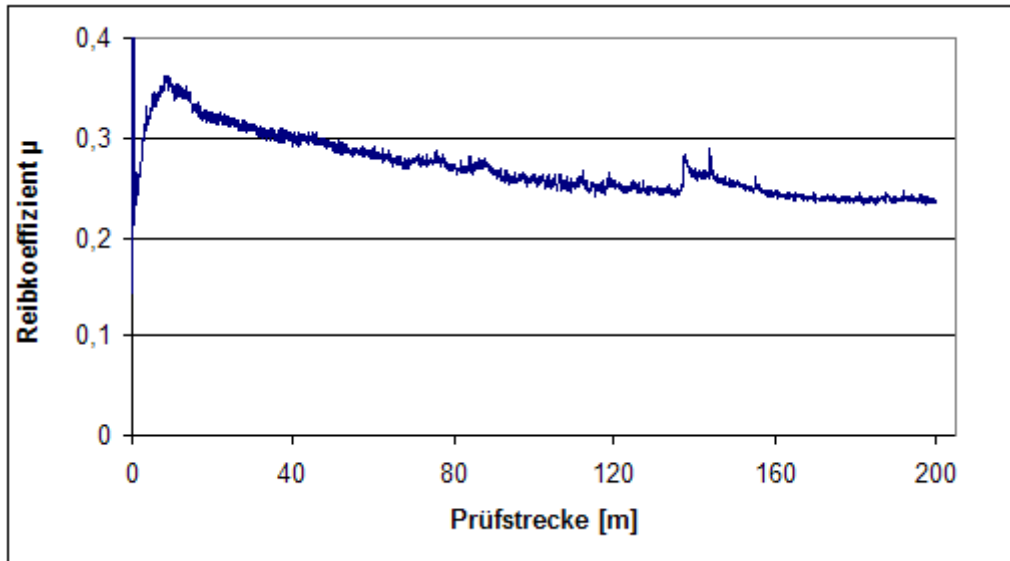
Der sich ergebende Reibkoeffizient  $\mu$  wird von einer Reihe Parameter beeinflusst. Diese sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2 Einstellbare Parameter am Tribometer.**

Datenerfassung	Messfrequenz [Hz]
	Probentemperatur [°C]
	Umgebungsmedium Sauerstoff, Stickstoff, Öl
	relative Luftfeuchtigkeit [%]
Tribologische Parameter	Normalkraft [N]
	Reibweg in Metern oder Zyklen
	Verfahrgeschwindigkeit [cm/s]
Reibpartner	Probe – Grundwerkstoff, Schicht, Reinigung
	Gegenkörper – Grundwerkstoff, Schicht, Reinigung, Gemeotrie (pin, ball), Durchmesser von bis, Abstandsradius von bis [mm]
	Schmierung – keine, Öl Angabe des Typs, der Menge [ml], Anwendungsverfahren

Nachdem alle erforderlichen Daten eingegeben wurden, beginnt die Messung. Vor jedem Probe-Kugel-Kontakt und nach der Messung wird ein Offset von 10 m gefahren, um eine Vergleichbarkeit des Reibkoeffizienten vor Beginn der Messung und danach zu erhalten. Eine Anpassung des Offsets über die Wegstrecke erfolgt dann bei entsprechenden Abweichungen.

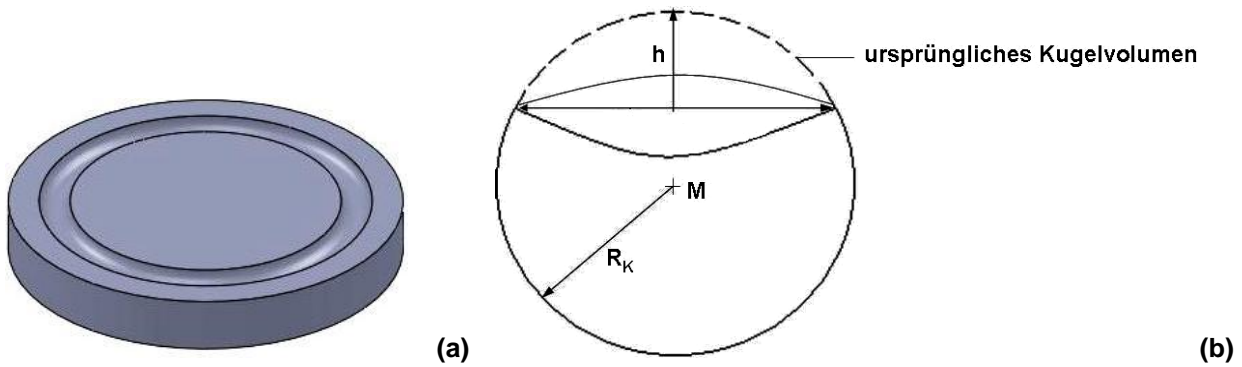
Währenddessen sollten externe Störungen durch Berührungen, laute Geräusche oder betriebene Maschinen im näheren Umfeld vermieden werden bzw. jegliche Auffälligkeiten notiert werden.



**Abbildung 18 Reibkoeffizientenverlauf Stahl+ta-C gegen 100Cr6 bei 2 N Last und 200 m Prüfstrecke.**

Mit Hilfe der Messungen am Tribometer kann der Verschleiß berechnet werden. Das Ausmaß ist abhängig von der Verschleißbeständigkeit der Werkstoffe bzw. der Schichten beider Reibpartner und dem Parameterfenster. Mögliche Verschleißerscheinungen können an der Kugel, der Probe oder an beiden Reibpartnern auftreten.

Auf der Probe verbleibt eine Verschleißspur (Abbildung 19 (a)). Nach Abbildung 19 (b) nimmt die Kugel geometrisch die Form eines Kugelsegments mit einem abgetragenen Verschleißvolumen  $W_v$  an. Relevante Größen sind in Abbildung 19 (b) benannt. Im weiteren Verlauf kann der planimetrische Verschleißbetrag mittels Oberflächenprofilometer bestimmt und das Verschleißvolumen von Probe und Kugel errechnet werden.

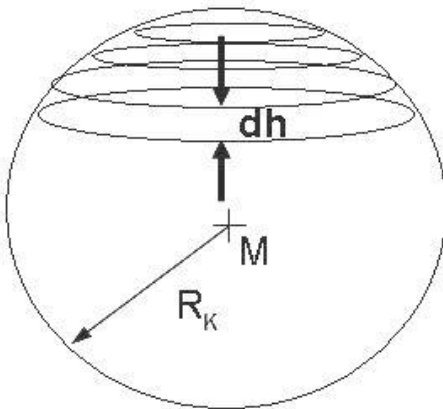


**Abbildung 19 Verschleiß an der Probe (a) bzw. der Kugel (b).**

$h$ ...Höhe des Abtrags       $R_K$ ...Kugelradius       $M$ ...Mittelpunkt der Kugel

Zur Herleitung der Formeln für die Verschleißmessgrößen Verschleißvolumen der Probe und der Kugel wurden folgende Überlegungen angestellt.

Um die Formel für das Verschleißvolumen auf der Kugel zu ermitteln, wird das abgetragene Volumen auf der Kugel in eine Reihe infinitesimal kleiner Zylinder der Höhe  $dh$  untergliedert und über diese integriert (Abbildung 20).



**Abbildung 20 Zerlegung der Kugel in Zylindersegmente.**

Die Formel für die Berechnung des Zylindervolumens lautet:

$$V_{\text{Zylinder}} = \pi \cdot r_z^2 \cdot h$$

**Formel 5**

mit:  $r_z$ ...Radius der Kreisfläche des Zylinders, dies entspricht hier der Abtragsfläche mit dem Radius  $r$ , deshalb gilt:  $r = r_z$  (Abbildung 21).

Da von sehr kleinen Zylindervolumen ausgegangen wird, ändert sich die Formel wie folgt:

$$dV_{\text{Zylinder}} = \pi \cdot r_z^2 \cdot dh$$

Formel 6

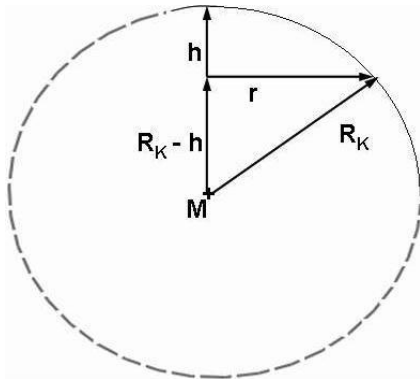


Abbildung 21 Geometrische Beziehungen zur Ermittlung des Verschleißvolumens der Kugel.

Nach den Beziehungen aus Abbildung 21 und dem Satz des Pythagoras gilt für r (mit  $r = r_z$ ):

$$r_z^2 = R_K^2 - (R_K - h)^2$$

Durch Einsetzen in Formel 6 folgt:

$$dV_{\text{Zylinder}} = \pi \cdot (R_K^2 - (R_K - h)^2) \cdot dh$$

Die Grenzen verlaufen von  $h = 0$  bis  $h$ . Durch Integration ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int dV_{\text{Zylinder}} &= \int_0^h \pi \cdot (R_K^2 - (R_K - h)^2) \cdot dh \\ &= \int_0^h \pi \cdot R_K^2 dh - \int_0^h \pi \cdot (R_K - h)^2 \cdot dh \\ &= \int_0^h \pi \cdot R_K^2 dh - \int_0^h \pi \cdot (R_K^2 - 2R_K h + h^2) \cdot dh \\ &= \pi \cdot \left[ R_K^2 h - R_K^2 h + R_K h^2 - \frac{h^3}{3} \right]_0^h \end{aligned}$$

$$W_{\text{VKugel}} = \frac{\pi \cdot h^2}{3} \cdot [3R_K - h]$$

Formel 7



Die Integration über alle Zylinder von der Höhe 0 bis h ergibt das Kugelvolumen, das durch den aufgetretenen Verschleiß abgetragen wurde. Es wird als das Verschleißvolumen der Kugel  $W_{VKugel}$  bezeichnet und in  $[mm^3]$  angegeben.

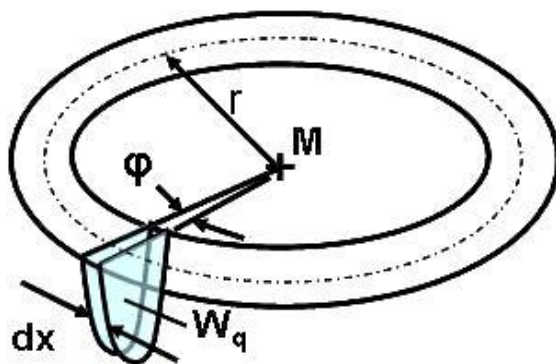
mit

$$h = R_K - \sqrt{R_K^2 - \frac{d_A^2}{4}}$$

$d_A$ ...Durchmesser der abgetragenen Kugelfläche

**Formel 8**

Die Formel für das Verschleißvolumen auf der Probe kann anhand folgender Skizze abgeleitet werden.



**Abbildung 22 Geometrische Beziehungen zur Ermittlung des Verschleißvolumens der Probe.**

Wie aus Abbildung 19 (a) ersichtlich, bildet sich auf der Probe aufgrund der Wechselwirkung mit der Kugel ein Graben heraus, der je nach den Werkstoffeigenschaften und Versuchsparametern unterschiedliches Ausmaß annehmen kann. Der Radius r entspricht dem Radius der Kugel vom Mittelpunkt M auf der Probe. Er ist der mittlere Verschleißradius der Spur. Zur Herleitung des Verschleißvolumens der Probe wird die Spur in eine Menge kleiner Flächen der Breite dx und der Fläche  $W_q$  eingeteilt (Abbildung 22).  $W_{qProbe}$  ist hierbei der planimetrische Verschleißbetrag der Probe und wird mittels Oberflächenprofilometer ermittelt und dW ist der Verschleißbetrag des jeweiligen Volumenelements.

Ausgangspunkt ist folgende Formel:

$$dW = W_{qProbe} \cdot dx$$

**Formel 9**

Da über die gesamte Kreisfläche integriert wird, ergeben sich die Integrationsgrenzen 0 und  $2\pi$ .

$$W = \int_0^{2\pi} W_{qProbe} \cdot dx$$

Nach Abbildung 22 gilt für  $dx$ :

$$dx = r \cdot d\varphi \quad \text{da gilt: } \frac{dx}{u} = \frac{\varphi}{360^\circ} \quad \text{mit u...Umfang}$$

Da  $W_{qProbe}$  und der Radius konstante Größen sind, wird nicht über sie integriert. Es ergibt sich:

$$W = W_{qProbe} \cdot r \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$W = W_{qProbe} \cdot r \cdot [2\pi]_0^{2\pi}$$

$$\boxed{W_{VProbe} = \pi \cdot D \cdot W_{qProbe}} \quad \text{in [mm}^3\text{]} \quad \text{Formel 10}$$

mit D...mittlerer Durchmesser der Verschleißspur in [mm]

Um die Breite der Verschleißspur abzuschätzen, werden Messungen mittels Digitalmikroskopie an verschiedenen Positionen auf der Probe durchgeführt. Außerdem wird die Messung an denselben Positionen noch mittels Oberflächenprofilometer durchgeführt und die Spurdurchmesser verglichen. Ausgehend von diesen Werten kann die Tastnadel die Breite der Spur messen und der planimetrische Verschleißbetrag bestimmt werden. Das Verschleißvolumen bezogen auf die Normalkraft  $F_N$  und den Reibweg  $s$  ergibt die Verschleißrate  $k$ . Diese wird für Kugel und Probe ermittelt. Anhand der Kennwerte für die Verschleißrate von Probe und Kugel lassen sich die Verschleißmessgrößen vergleichen.

Verschleißrate der Kugel  $k_{Kugel}$

$$\boxed{k_{Kugel} = \frac{W_{VKugel}}{F_N \cdot s}} \quad \text{in } \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad \text{Formel 11}$$

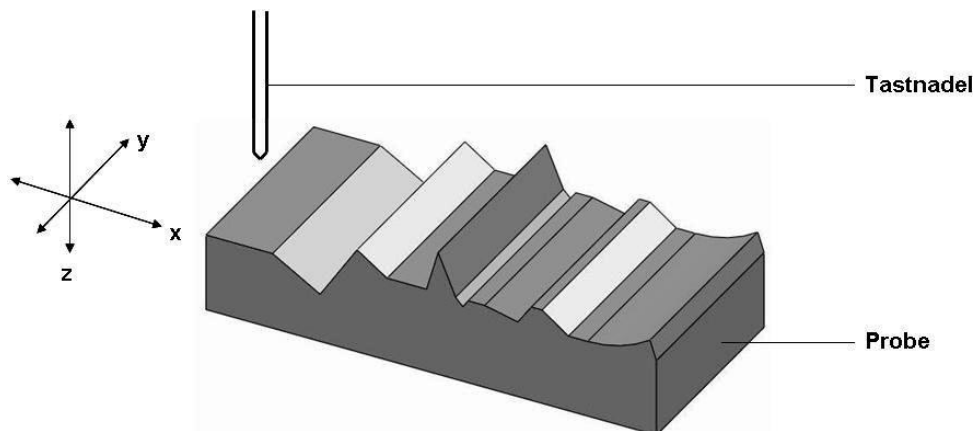
Verschleißrate der Probe  $k_{Probe}$

$$\boxed{k_{Probe} = \frac{W_{VProbe}}{F_N \cdot s}} \quad \text{in } \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad \text{Formel 12}$$

In den Auswertungen zu den Verschleißuntersuchungen wird die Einheit der Verschleißrate aufgrund der besseren Darstellungsweise sehr kleiner Werte zu  $\left[ \frac{m^3}{Nm} \cdot 10^{-17} \right]$  umgerechnet.

## 2.2 Oberflächenprofilvermessung

Das Oberflächenprofilometer DEKTAK 3030 der Firma DEKTAK ist ein Messgerät zur Bestimmung von Oberflächenprofilen und Rauheiten einer Probe. Dabei wird die Probe auf einem in x- und y-Richtung verfahrbaren Probesteller positioniert. Eine Vorbehandlung der Probe ist nicht erforderlich. Jedoch können schmutzige Oberflächen das Messergebnis beeinträchtigen und die Tastspitze kann beschädigt werden. Die Messung erfolgt an Normaldruck und unter Sauerstoffatmosphäre. Die Vermessung der Oberflächenstruktur erfolgt mittels einer Diamantnadel (Indenter), die in z-Richtung auf die Probe abgesenkt wird (Abbildung 23).



**Abbildung 23** Prinzipskizze der Oberflächenvermessung mittels Oberflächenprofilometer.

Diese wird unter der Nadel in x-Richtung weggezogen und der Indenter bewegt sich entsprechend des Profils in z-Richtung. Diese Relativbewegung der Probe zum Indenter wird elektromechanisch umgewandelt. Das analoge Signal, das proportional zum Abstand der Nadel von der Oberfläche ausgegeben wird, wird in ein digitales umgewandelt. Der Radius des Diamantindenters bestimmt dabei das maximale Auflösungsvermögen. Die verwendeten Parameter für alle durchgeführten Messungen sind in folgender Tabelle dargestellt.

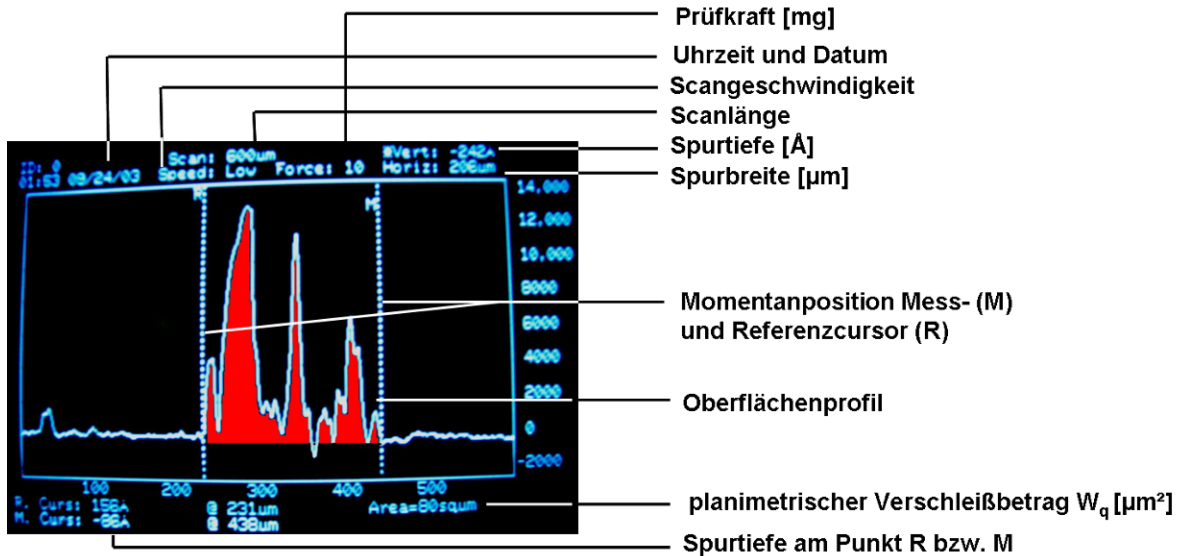
**Tabelle 3 Parameterfenster Oberflächenprofilometer (aus: Bedienungsanleitung DEKTAK3030).**

Bezeichnung	DEKTAK
Funktion	Oberflächenprofilometer
Scangeschwindigkeit	50 Messpunkte/s
Länge der Messstrecke	200 $\mu\text{m}$ – 1000 $\mu\text{m}$
Oberflächenprofile	U-Profil
Auflösung	5Å
Vergrößerung des Digitalmikroskops	90x
Tastspitze (Werkstoff/Radius)	Diamant/12,5 $\mu\text{m}$
Prüfkraft [mg]	10 [0,1 mN]

Die Scangeschwindigkeit beeinflusst die Anzahl der gesammelten Messpunkte und bestimmt damit die Genauigkeit des aufgenommenen Oberflächenprofils. Die präziseste Profilmessung erhält man bei einer langsamen Scangeschwindigkeit. Dort werden ca. 50 Messpunkte pro Sekunde aufgenommen, das entspricht bei einer Scanlänge von 200 – 1000  $\mu\text{m}$  einer Anzahl von 800 – 2000 aufgenommenen Messpunkten.

Das Ergebnis der Messung ist ein Profilbild der abgetasteten Oberfläche (Abbildung 24). Es können die Spurbreite, Fläche unter der Kurve, d.h. zwischen Mess- und Referenzcursor sowie die Spurtiefe ermittelt werden.

Um die Verlässlichkeit der Messergebnisse zu erhöhen, sollte das Oberflächenprofil an mehreren Stellen auf der Probe gemessen werden. In den durchgeführten Versuchen wurde die Probe markiert und das Oberflächenprofil an unterschiedlichen Positionen bestimmt. Diese wurden auch am Digitalmikroskop vermessen und fotografiert.

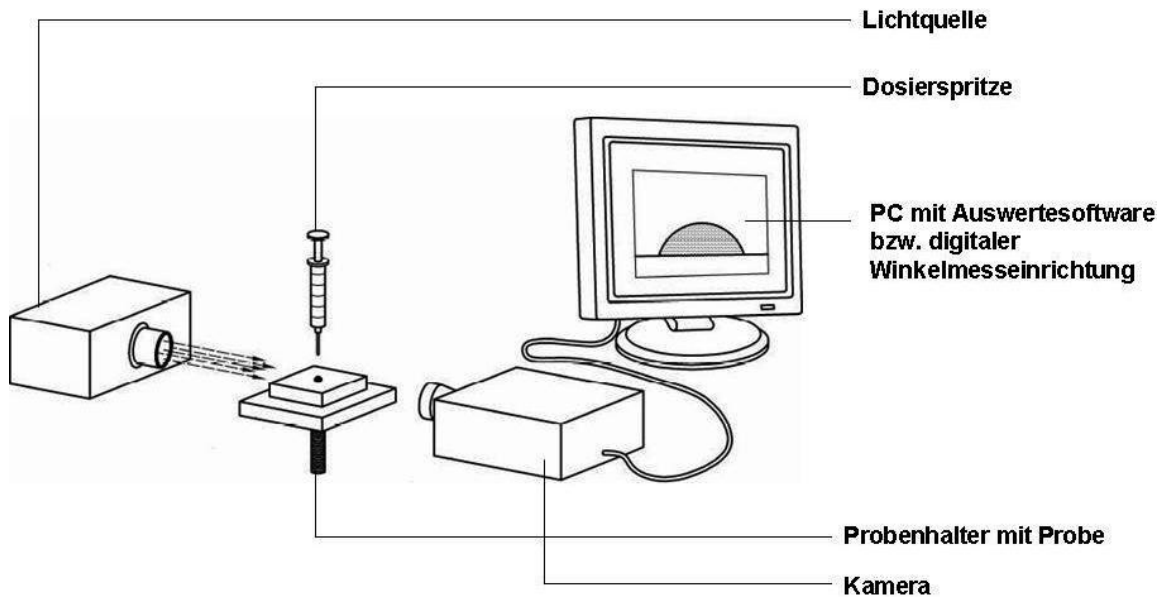


**Abbildung 24** Profilbild einer vermessenen Probe.

Das Oberflächenprofilometer liefert als weitere Kenngröße den planimetrischen Verschleißbetrag  $W_q$  [µm²]. Dieser in Abbildung 24 zur besseren Veranschaulichung farbig dargestellte Wert kennzeichnet den flächigen Abtrag in der Verschleißspur und wird durch die Fläche unter der Kurve zwischen Mess-, Referenzcursor und Nullebene ermittelt. Je nachdem, ob es zu einem Abtrag oder einer Aufwölbung kam, ist das Vorzeichen von  $W_q$  positiv oder negativ. Der planimetrische Verschleißbetrag beträgt für die Probe in Abbildung 24 80 µm². Es fand eine Anhäufung von Material statt.

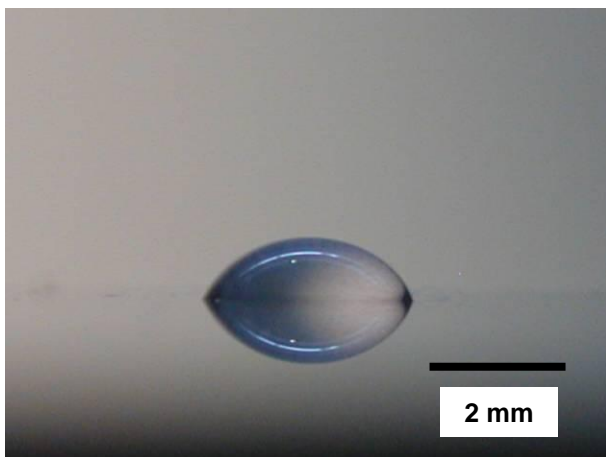
## 2.3 Durchführung von Benetzungstests

Ziel der Benetzungsversuche ist es, das Benetzungsverhalten von deionisiertem Wasser auf unbeschichteten und beschichteten Stahl- und WC-Substraten zu untersuchen. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde der folgende Versuchsaufbau verwendet.



**Abbildung 25 Versuchsaufbau zur Messung des Kontaktwinkels [40, S. 5].**

Als Kaltlichtquelle diente das Modell KL 1500 electronic der Firma Schott. Als Dosiersystem wurde ein digitales Dosiergerät SL 101 – 220 der Firma Fisnar verwendet. Mit der zugehörigen Dosierspritze mit einem Nadelinnendurchmesser von 0,15 mm und einem Dosierdruck von 0,5 bar wurde eine definierte Flüssigkeitsmenge von 10  $\mu\text{l}$  des DI-Wassers auf die Probenoberfläche gebracht und unmittelbar nach Auftreffen des Tropfens photographiert. Das Auflösungsvermögen der Kamera der Firma NIKON beträgt 3,4 Megapixel. Dieser Ablauf wurde für jede Messung dreimal an unterschiedlichen Stellen auf der Probe wiederholt. Anschließend wurden die Bilder mit der digitalen Bearbeitungssoftware SURFTENS Version 4.3 der Firma OEG Messtechnik ausgewertet und die Kontaktwinkel gemessen (Abbildung 26).



**Abbildung 26 10  $\mu\text{l}$  DI-Wassertropfen auf ta-C beschichteter Probenoberfläche.**

## 3 Versuchsauswertung und Ergebnisse

### 3.1 Verschleißmessungen

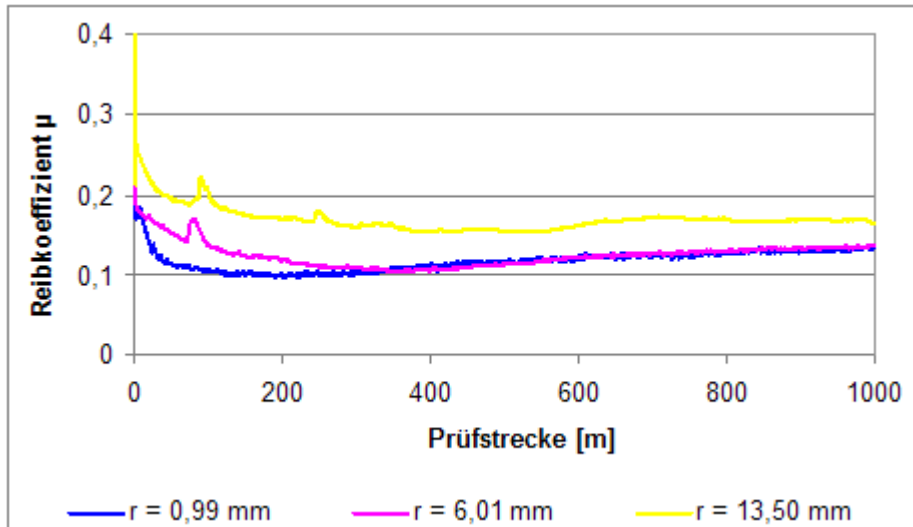
Durch Energieeinbringung in ein tribologisches System laufen zwischen zwei Reibpartnern Wechselwirkungen ab. Nach Berührung, Kontaktflächenvergrößerung, Ausbildung von Grenzflächenenergien durch Ablösen von Oxidschichten erfolgt die Energieumsetzung. Dies beinhaltet Prozesse wie Abrasion und Oberflächenzerrüttung, aber auch molekulare Wechselwirkungen. Zu letzteren gehören physikalische und chemische Prozesse, die unter Adhäsion und tribochemischer Reaktion zusammengefasst werden. Die Reaktion läuft zunächst an den Grenzschichten beider Reibpartner ab. Im weiteren Verlauf kommt es zur Energiedissipation und letztlich zum Auftreten von Verschleiß. Durch Variation der Testparameter wie Last, Umgebungsmedium, Temperatur, Materialzusammensetzung und –strukturierung, die als Beanspruchungskollektiv bezeichnet werden, kann gezielt Einfluss auf den Anteil dieser Mechanismen genommen werden.

Die in den Verschleißmessungen verwendeten Versuchskörper Kugel und Probe wurden bereits in Kapitel 2.1 dargestellt. Das Kugelmateriale in allen nachfolgenden Verschleißuntersuchungen ist der Kugellagerstahl 100Cr6. Der Durchmesser der Kugel beträgt 6 mm. Das Probenmaterial aller Verschleißtests ist Stahl 2990. Der Durchmesser des zylindrischen Probenkörpers beträgt 40 mm. Der Reibweg betrug in allen Tests 1000 m. Bei Kugel und Probe wurde zur Verbesserung der Haftfestigkeit vor der Schichtabscheidung eine 80 nm WC- Haftschrift aufgebracht, bevor die eigentliche Laserpulsablation der ta-C Schicht stattfand. Alle ta-C beschichteten Proben besitzen durch den Prozess der Laserpulsspannungsrelaxation Eigenschichtspannungen von annähernd 0 GPa. Nachfolgend werden die Ergebnisse verschiedener Einflussgrößen auf Reibung und Verschleiß aufgezeigt. Der in den Tabellen dargestellte Wert für den Reibkoeffizienten entspricht dem letzten aufgenommenen Messwert. Für genauere Angaben zu Einlaufphasen und Schwankungen während des Messverlaufs sei auf die jeweilige Abbildung zum Reibkoeffizientenverlauf verwiesen.

#### 3.1.1 Einfluss des Spurradius auf die tribologischen Eigenschaften

Zunächst werden die Auswirkungen der Größe des Spurradius der Kugel auf der Probe untersucht. Der Radius kennzeichnet den Abstand der Verschleißspur vom Probenmittelpunkt. Dazu wurden bei 10 N Last die Reibkoeffizientenverläufe sowie die Verschleißgrößen bei

0,99 mm, 6,01 mm und 13,50 mm Radius gemessen (Abbildung 27 und Abbildung 28). Sowohl Probe als auch Kugel sind ta-C beschichtet. Die Schichtdicke auf der Kugel beträgt 1,5  $\mu\text{m}$  und auf der Probe 3  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 27 Vergleich des Reibkoeffizientenverlaufs bei unterschiedlichen Radien und 10 N Last.**

Anhand Abbildung 27 wird deutlich, dass trotz eines konstanten Beanspruchungskollektivs die Reibkoeffizienten in Abhängigkeit des Spurradius der Kugel auf der Probe unterschiedliche Verläufe aufzeigen. Nach einer Einlaufphase von ca. 100 m, in denen die Reibkoeffizienten noch größeren Schwankungen von  $\Delta\mu \leq 0,2$  unterliegen, pegelt sich nach rund einem Drittel der Wegstrecke der Reibwert  $\mu$  bei allen drei Messungen ein und nähert sich den in Tabelle 4 genannten Werten an.

**Tabelle 4 Gegenüberstellung der Verschleißmesswerte bei unterschiedlichen Radien.**

Spurradius [mm]	0,99	6,01	13,50
Endwert $\mu$	0,13	0,14	0,16
planimetrischer Verschleißbetrag der Probe $W_q$ [ $\text{mm}^2$ ]	- $15 \cdot 10^{-6}$	- $7,6 \cdot 10^{-6}$	- $3,27 \cdot 10^{-6}$
Umdrehungen	161780	26750	11900
Winkelgeschwindigkeit $\omega$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	50,43	16,67	7,41

Das negative Vorzeichen des planimetrischen Verschleißbetrags der Probe weist auf einen Materialabtrag hin. Anhand der unterschiedlichen Umdrehungen bei größer werdenden Radien ergeben sich auch für jeden Radius andere Winkelgeschwindigkeiten  $[\omega]$ . Es gilt:



$$\omega = \frac{2\pi \cdot n}{60 \cdot s}$$

in [s<sup>-1</sup>]

$n$  ...Umdrehungen pro Minute

**Formel 13**

Mit größer werdendem Radius sinkt die Anzahl der Umdrehungen der Kugel auf der Probe. Der während der Versuchsdauer zurückgelegte Weg  $s$  ist eine konstante Größe. Formel 14 stellt den Zusammenhang zwischen dem Weg  $s$ , dem Radius und den Umdrehungen her, der für diesen Abschnitt relevant ist.

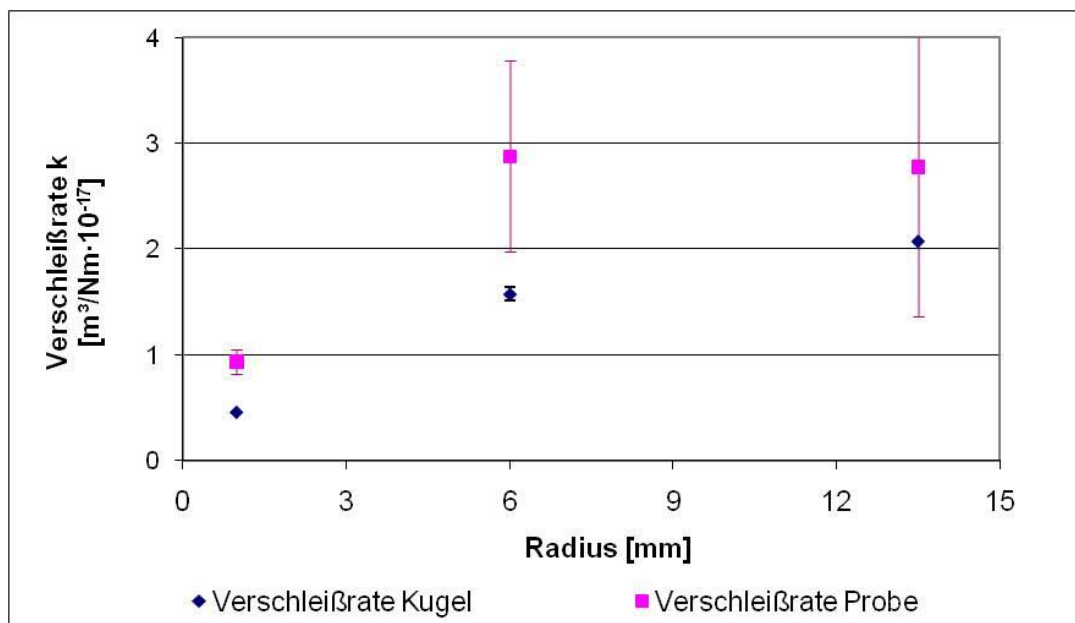
$$s = U \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$$

in [m]

$U$  ...Anzahl der Umdrehungen

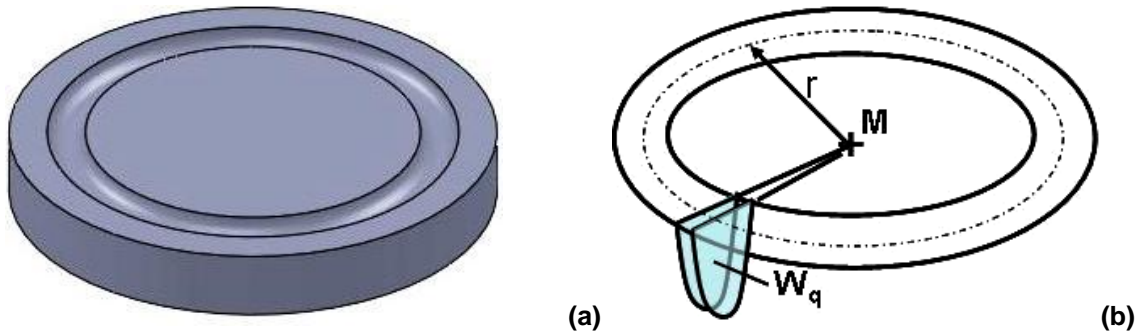
**Formel 14**

Unter Berücksichtigung der Reibkoeffizienten aus Tabelle 4 und der Verschleißraten von Kugel und Probe aus Abbildung 28 wird deutlich, dass sowohl die Verschleißraten beider Prüfkörper als auch der Reibkoeffizient  $\mu$  mit größer werdendem Radius höhere Werte annehmen. So beträgt der Wert für  $\mu$  bei  $r = 13,50$  mm 0,17, bei  $r = 6,01$  mm hingegen 0,13. Bei 0,99 mm und 6,01 mm Radius beträgt die Verschleißrate der Probe rund das Doppelte der Kugel. Bei  $r = 13,50$  mm stagniert die Verschleißrate der Probe, während die der Kugel weiter steigt. Es fällt allerdings auf, dass das Verschleißverhalten der Probe stärker dem Einfluss eines größer werdenden Radius unterliegt, da deren Verlauf im Diagramm (Abbildung 28) steiler verläuft.



**Abbildung 28 Auswirkungen unterschiedlicher Spurradien auf die Verschleißrate von Kugel und Probe bei beschichteter Probe und Kugel.**

Der Grund für diesen Trend ist durch den mathematischen Zusammenhang von Radius und Verschleißvolumen sowie von Verschleißvolumen und –rate der Probe gegeben. Nachfolgend ist in Anlehnung an Kapitel 2.1 die skizzierte Darstellung des Probenverschleißes aufgeführt.



**Abbildung 29 Probengeometrie mit Verschleißspur (a) und Darstellung der Berechnung des Verschleißvolumens (b).**

Für die Berechnung von Verschleißvolumen und –rate der Probe gilt folgender mathematischer Zusammenhang:

$$W_{V\ Probe} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot W_{q\ Probe} \quad \text{in [mm}^3\text{]} \quad \text{Formel 15}$$

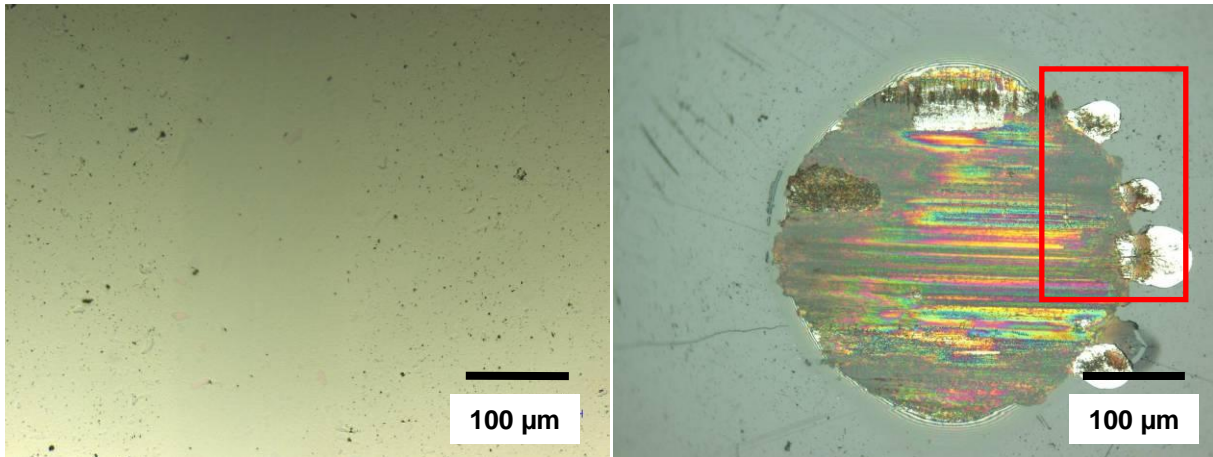
$W_{q\ Probe}$ : planimetrischer Verschleißbetrag Probe [mm<sup>2</sup>]  $r$ : mittlerer Radius der Verschleißspur [mm]

Die Verschleißrate der Probe ergibt sich aus der relativen Beziehung des Verschleißvolumens auf das Produkt aus Kraft  $F$  und Weg  $s$ .

$$k_{Probe} = \frac{W_{V\ Probe}}{F_N \cdot s} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot W_q}{F_N \cdot s} \quad \text{in} \left[ \frac{m^3}{Nm} \cdot 10^{-17} \right] \quad \text{Formel 16}$$

$F_N$  ist eine konstante Größe, deshalb ist bei höheren Radien trotz einer geringeren Anzahl an Umdrehungen eine größere Verschleißrate zu erwarten. Auffällig ist, dass der planimetrische Verschleißbetrag, also die abgetragene Fläche in der Spur, die die Kugel auf der Probe hinterlässt, mit steigendem Radius kleiner wird. Dies hängt mit dem geringeren Tiefenabtrag bei größeren Radien durch eine deutlich kleinere Anzahl an Überfahrten und mit den geringeren Winkelgeschwindigkeiten bei größeren Radien zusammen (Tabelle 4). Die Berechnung der Verschleißkenngrößen unterliegt einem Fehlereinfluss. Trotz mehrfacher Messungen des Oberflächenprofils an verschiedenen Stellen auf der Probe wird ein gleichmäßiges Spurprofil für die Berechnung unterstellt. Außerdem steigt der Einfluss des Messfehlers, je weniger Verschleiß

auftritt, da die Spur optisch vermessen wird. Ein Beispiel für ein kontrastarmes Spurprofil auf der Probe liefert Abbildung 30 (links). Die Messgenauigkeit steigt durch mehr Verschleiß und daraus resultierenden größeren Kontrasten.



**Abbildung 30 Verschleißspuren auf der Probe (links) und der Kugel (rechts), je 500x vergrößert.**

Die Fehlerindikatoren für Probe und Kugel sind in Abbildung 28 für die unterschiedlichen Radien eingetragen. Bei der Kugel beruht die Berechnung des Verschleißvolumens auf der Formel für ein Kugelsegment. Der Abtrag entspricht jedoch keinesfalls immer einer idealen Kreisfläche, wie Abbildung 30 (rechts) zeigt. Beim Vermessen des Kugelabtrags bleiben Ausplatzungen auf der Kugel, wie im rechten Bild durch den roten Rahmen gekennzeichnet, unberücksichtigt. Die Fehlereinflüsse basieren bei beiden Reibpartnern zum einen auf den Verschleißbildern und der Genauigkeit der Aufnahme von Messdaten und zum anderen auf der idealisierten Modellannahme eines kreisrunden Kugelabtrags und einer zylindrischen Probenverschleißspur. Anhand der Fehlerindikatoren in Abbildung 28 fällt auf, dass die Probe einem mit größeren Radien stärkerem Fehlereinfluss unterliegt. Dies hängt mit den geringeren Überfahrten bei größeren Radien und damit verbundenen geringeren Kontrasten bei Ausmessen der Verschleißspur zusammen. Die tribologische Beanspruchung der Kugel erfolgt stets an einer Stelle, da sie der statische Reibpartner ist. Aus diesem Grund sind die verschleißbeanspruchten Bereiche besser messbar, die Messfehler liegen für die Kugel im Promille-Bereich.

Am Beispiel des planimetrischen Verschleißbetrags, der in das Probenverschleißvolumen eingeht und anhand des Kugelverschleißvolumens bei  $r = 0,99 \text{ mm}$  soll das konkrete Ausmaß des relativen Messfehlers verdeutlicht werden. Negative Werte für  $W_q$  weisen auf einen Materialabtrag hin.

**Tabelle 5 Messfehlereinfluss bei der Bestimmung der Verschleißkennwerte von Kugel und Probe.**

Messung	$W_q$ [mm <sup>2</sup> ]	$\overline{W}_q$ [mm <sup>2</sup> ]	Abweichung [mm <sup>2</sup> ]	$d_{\text{Kugelabtrag}}$ [μm]	$d_{\text{Kugelabtrag}}$ [μm]	Abweichung [μm]
1	$-17 \cdot 10^{-6}$	$-15 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 10^{-6}$	229,15	229,65	0,50
2	$-16 \cdot 10^{-6}$		$-1 \cdot 10^{-6}$	229,68		-0,03
3	$-12 \cdot 10^{-6}$		$3 \cdot 10^{-6}$	230,12		-0,47

Damit ergeben sich für die Verschleißkennwerte folgende Messfehler:

- $W_{\text{VKugel}} = \pm 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3$
- $W_{\text{VProbe}} = \pm 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$
- $k_{\text{Kugel}} = \pm 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$
- $k_{\text{Probe}} = \pm 0,12 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ .

Der Radius ist die entscheidende Einflussgröße, die zum Verschleißvolumen beiträgt und damit kann der Anstieg von  $W_V$  und  $k$  bei größeren Radien erklärt werden. In den weiteren vorgenommenen Messungen wurden aufgrund dieser Ergebnisse beim Vergleich zweier Proben identische Radien gewählt, um diesen Fehlereinfluss gering zu halten.

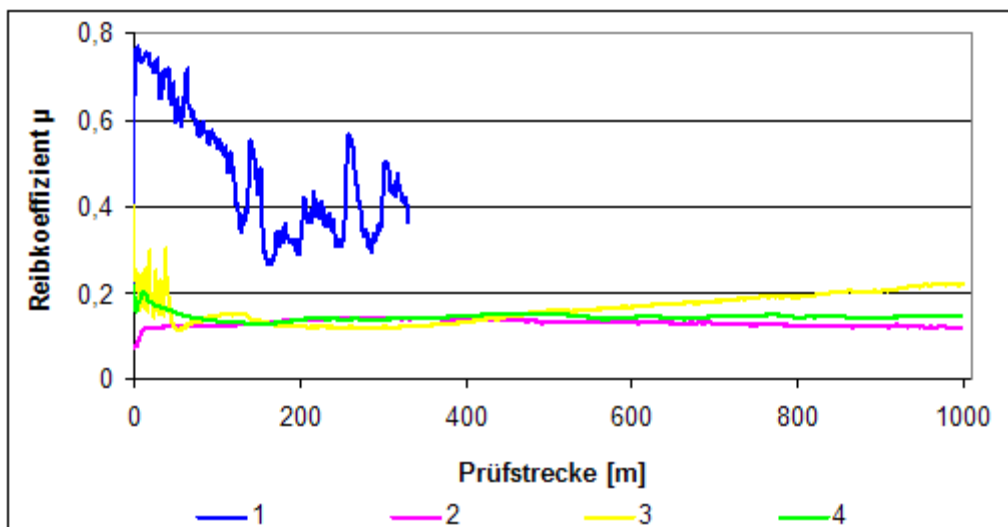
### 3.1.2 Einfluss der ta-C Beschichtung

Der folgende Abschnitt soll den Einfluss der ta-C Beschichtung auf Reibung und Verschleiß beider Reibpartner klären. Die Dicke der ta-C Schicht auf der Kugel beträgt 1,5 μm und auf der Probe 2 μm. Die tribologischen Tests fanden bei Temperaturen zwischen 21 und 29 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 36 und 52 % statt. Die Versuche wurden bei einer Last von 10 N sowie einer Geschwindigkeit von  $v = 0,1 \text{ m/s}$  durchgeführt. Der Radius betrug 5,0 und 6,0 mm bei Paarung (1) und (2) bzw. 7,0 mm bei Paarung (3) und (4). In Tabelle 6 sind die verwendeten Paarungen und der am Versuchsende gemessene Reibwert für  $\mu$  aufgelistet, der sich auf die in Abbildung 31 dargestellten Verläufe bezieht. Es erfolgten mehrere Versuche zu jedem der untersuchten Paarungen.

**Tabelle 6 Untersuchte Paarungen.**

Reibpaar		Kugel 100Cr6	Probe Stahl Thyrodur 2990	Endwert $\mu$
1	Schicht	keine	keine	0,362
2		ta-C	keine	0,121
3		keine	ta-C	0,220
4		ta-C	ta-C	0,148

Die Bezeichnungen 1 – 4 im Diagramm beziehen sich auf die in Tabelle 6 vergebene Nummerierung der Reibpaarungen.



**Abbildung 31 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit von der Beschichtung von Probe und Kugel.**

Die dargestellten Reibkoeffizientenverläufe weisen in Abhängigkeit der Beschichtung der Reibpartner zum Teil große Unterschiede auf. Insgesamt zeigt die Paarung unbeschichtete Kugel – unbeschichtete Probe (1) deutlich höhere Reibkoeffizienten als bei den anderen Kombinationen. Die tribologische Beanspruchung bei unbeschichteter Kugel auf unbeschichteter Probe war so hoch, dass die Messung von  $\mu$  bereits nach einem Drittel der Wegstrecke abgebrochen werden musste. Es traten laute Reibgeräusche auf. Der Verlauf macht deutlich, dass es zu keiner Übergangsphase kommt, die die Einlaufphase beendet und ein Annähern von  $\mu$  an einen bestimmten Wert bewirkt. Es treten immer wieder Peaks, gefolgt von kurzen Entspannungsphasen, auf. Vergleicht man nun den Reibkoeffizientenverlauf dieser Referenzpaarung (1) mit den anderen drei Paarungen so wird deutlich, dass bei (2) der

Reibkoeffizientenverlauf über die gesamte Prüfstrecke annähernd konstant verlief mit einem Endwert  $\mu = 0,126$  (Abbildung 31). Beide Verläufe (1) und (2) unterscheiden sich mit einer Differenz  $\Delta\mu = 0,24$  beträchtlich.

In einem weiteren Schritt wurden die Reibkoeffizientenverläufe von beschichteter und unbeschichteter Kugel gegen eine mit  $2\text{ }\mu\text{m}$  ta-C beschichtete Probe gemessen (3), (4). Auffällig ist, dass die Reibkoeffizientenverläufe (2) und (4), in denen jeweils die Kugel beschichtet war, sehr ähnlich verlaufen. Es treten nur sehr kurze und unauffällige Einlaufphasen auf, die unabhängig von der Beschichtung der Probe abzulaufen scheinen. Auch die Endwerte von  $\mu$  unterscheiden sich kaum ( $\Delta\mu = 0,03$ ).

Deutlichere Schwankungen und längere Einlaufphasen ergeben sich bei Kontakt einer unbeschichteten Kugel gegen eine beschichtete Probe (3). Besonders auffällig ist die Einlaufphase während der ersten 50 m, die mit starken Schwankungen von  $\Delta\mu \leq 0,3$  verbunden ist. Die Länge und Intensität der Einlaufphase und darin ablaufende Wechselwirkungen scheint hauptsächlich durch die ta-C Beschichtung der Kugel bestimmt zu werden. Die Einlaufphasen wurden vor allem bei Verwendung von unbeschichteten Kugeln beobachtet. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Probe durch deren Rotationsbewegung ständig an einer anderen Stelle beansprucht wird, die Kugel wird hingegen punktuell belastet. Das Vorhandensein einer ta-C Schicht auf der Kugel schont die lokale Kontaktzone der Kugel mit der Probe und führt zu weniger Wechselwirkung. Dabei scheint es sekundär zu sein, ob die Probe beschichtet ist oder nicht, da die Wechselwirkungszone auf der Probe sich auf eine Kreisbahn verteilt und die Belastung nicht statisch auf eine Stelle wirkt.

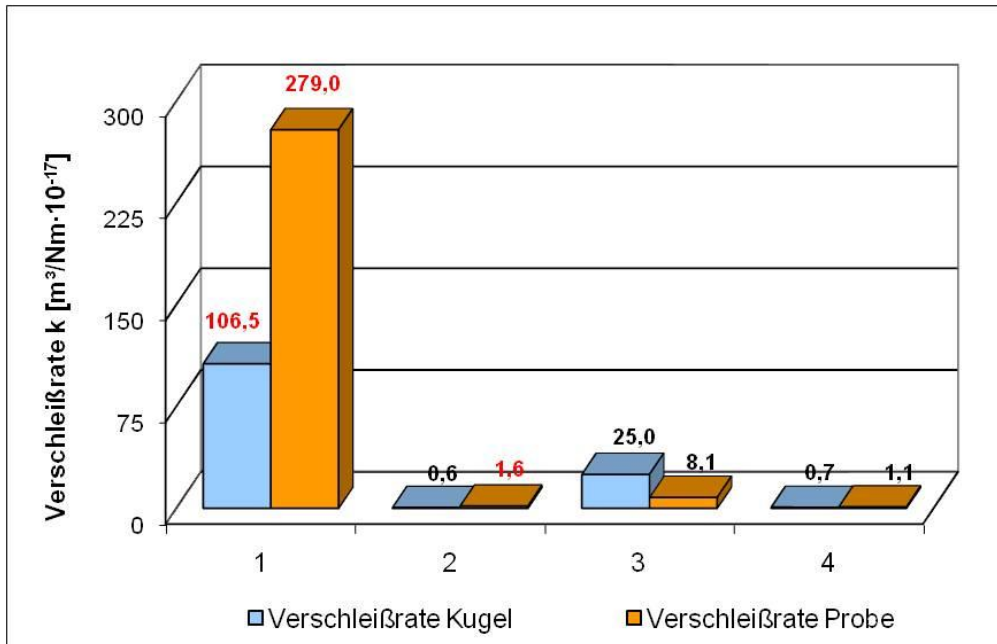
Es wird deutlich, dass vor allem bei den Paarungen (3) und (4) unmittelbar nach Beginn des Reibkontakts der Reibkoeffizient ansteigt. Der Grund dafür sind die in Wechselwirkung tretenden Reibpartner. Es ist anzunehmen, dass es dabei in der so genannten Einlaufphase zum Abtrag von Oxidschichten und Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche befinden, kommt. Die Messungen zeigen, dass Einlaufphasen vor allem beim tribologischen Kontakt von unbeschichteten mit beschichteten Materialien deutlich auftreten. Dies wurde bereits von Tay et al. beschrieben [41, S. 822]. Mikrorauheiten, die die reale Kontaktfläche zwischen beiden Partnern darstellen und auf die sich die gesamte Last verteilt, werden in dieser Einlaufphase eingeebnet. Die dabei verrichtete Arbeit am Material resultiert in einem Anstieg von  $\mu$  auf ein Maximum, oft auch in Verbindung mit Energie- und Materialdissipation, d.h. Reibgeräuschen und Entstehung von Wärme. Diese Geräusche sind das Ergebnis der Energie- und damit verbundenen Materialdissipation. Sie erfolgte durch Schwingungsausbreitung und

Schallemission als Ergebnis der Wechselwirkung der Oberflächenatome mit den umgebenden Luftmolekülen. Durch tribochemische Reaktionen zwischen beiden Partnern in dieser Phase wird aufgrund des Reibkontakts und der damit verbundenen lokalen Temperaturerhöhung an den Reibflächen zwischen der unbeschichteten Kugel und dem beschichteten Gegenkörper die chemische Reaktionsbereitschaft der Oberflächenatome des Eisens erhöht. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung einer Zwischenschicht, die die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen beiden Reibpartnern verringert [41, S. 822; 13, S. 127]. Stahl als Kugelmateriale und der Sauerstoffanteil in der Versuchskammer begünstigen die Ausbildung einer Eisenoxidschicht. Auf dieser lagert sich zusätzlich eine sehr dünne Schicht aus Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen an. Die aneinander reibenden Grenzflächen sind folglich Kohlenstoff gegen ta-C. Die Kohlenstoffatome gehen schnell Bindungen mit den umgebenden Wasserstoffatomen der Luft ein, was zu einer Sättigung der freien  $\sigma$ -Bindungen an der Oberfläche führt und durch die daraus resultierende chemische Inertheit adhäsive Wechselwirkungen vermieden werden, was zu einem bis Versuchsende relativ homogenen Reibkoeffizientenverlauf beiträgt. Grund dafür ist, dass die gebildete C-H-Verbindung kovalent ist, d.h. es liegen hohe Bindungsenergien vor, die durch die tribologische Beanspruchung nicht getrennt werden [42, S. 581; 43, S. 13; 13, S. 218]. Ob diese in den aufgeführten Quellen beschriebenen Beobachtungen auf die durchgeführten Versuche zutreffen, müssen weiterführende Messungen zur Materialzusammensetzung der Proben- und Kugeloberfläche klären. Sie können diese Annahmen bestätigen oder Aufschluss über andere abgelaufene tribochemische Reaktionen bringen.

Betrachtet man den Verschleiß beider unbeschichteter Reibpartner, so fällt dieser scheinbar gleichermaßen hoch aus, bei Beschichtung bereits eines Partners jedoch vermutlich aufgrund der vorher erläuterten tribochemischer Reaktionsschichten gleichermaßen niedrig aus. Bei unbeschichteter Probe kam es zu Materialanhäufungen in der Spur. Das Oberflächenprofil in Abbildung 33 (rechts) weist dies nach. Die rot gekennzeichneten Werte in der folgenden Abbildung weisen auf Materialanhäufungen, die blauen auf einen Materialabtrag in der Spur hin. Da nicht bestimmt werden konnte, ob es sich bei den Materialanhäufungen in (1) und (2) um Kugel- oder redeponiertes Probenmaterial handelt, haben diese Messwerte kaum Aussagekraft zur Verschleißrate. Oberflächenanalysen müssen erfolgen, um die nähere chemische Zusammensetzung dieses Debris zu ermitteln und es anschließend von der Probe zu entfernen. Trotz intensiver mehrfacher Reinigung im Ultraschallbad ist es nicht gelungen, die Ablagerungen zu entfernen und die wahre Spurgeometrie zu ermitteln. Somit können die rot gekennzeichneten Messwerte für die Verschleißrate  $k$  in den folgenden Betrachtungen nicht mit einfließen.

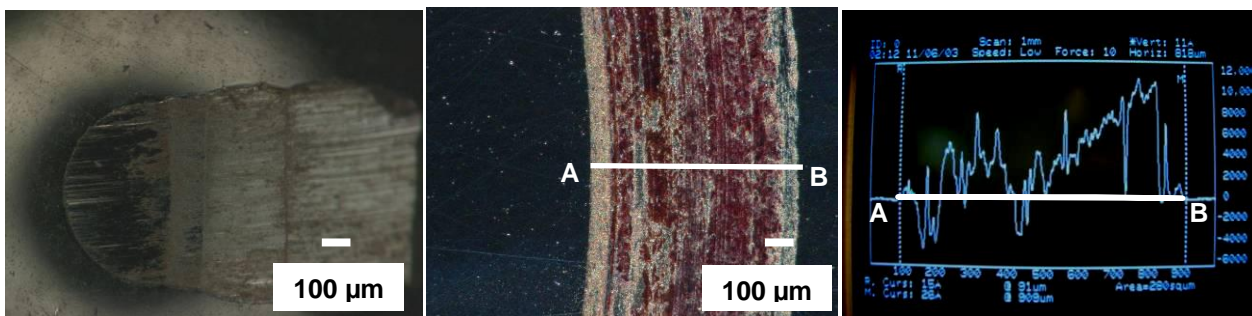


Abbildung 32 verdeutlicht allerdings, dass durch die Beschichtung der Kugel deren Verschleißrate um das rund 200 fache gesenkt werden kann. Die Probe weist sowohl mit als auch ohne Beschichtung der Kugel eine rund 2,5 x höhere Verschleißrate auf als die Kugel (1), (2). Dies kann damit erklärt werden, dass die Kontaktzone auf der Kugel während der gesamten Versuchsdauer gleich bleibt. Auf der Kugel kann die Ausbildung einer Zwischenschicht schneller und vor allem lokal erfolgen, während sich auf der Probe die Kontaktfläche aufgrund der Probenrotation ständig ändert.



**Abbildung 32 Verschleißrate in Abhängigkeit der Beschichtung von Kugel und Probe.**

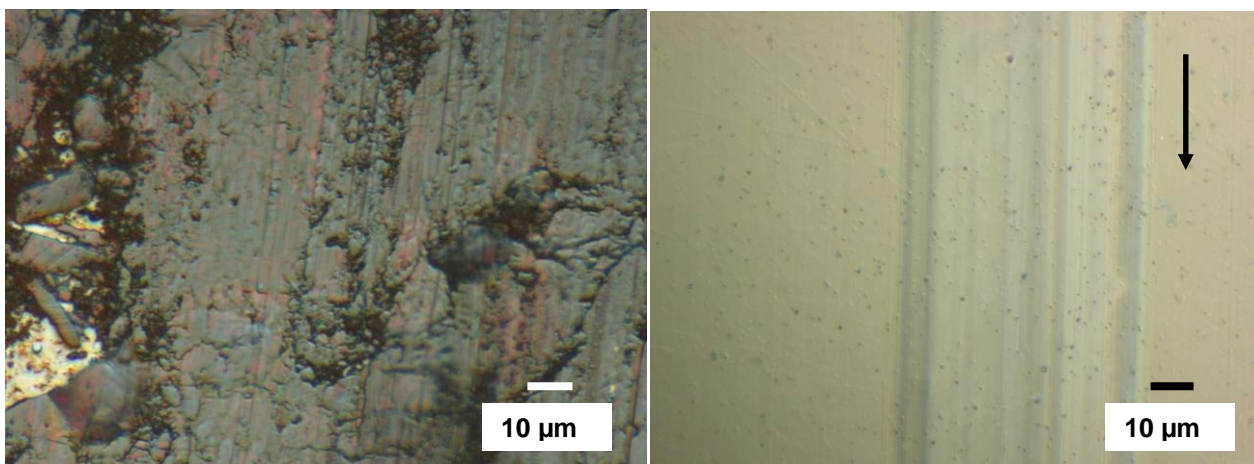
Infolge der starken tribologischen Beanspruchung kam es beim Reibkontakt der unbeschichteten Kugel gegen die unbeschichtete Probe zu einer Verschiebung der Kugel als statischem Reibpartner (1), Abbildung 33 (links).



**Abbildung 33 Kugel nach dem Versuch (links) und Spurverlauf auf der unbeschichteten Probe (Mitte), je 200x vergrößert, Oberflächenprofil der Spur (rechts).**

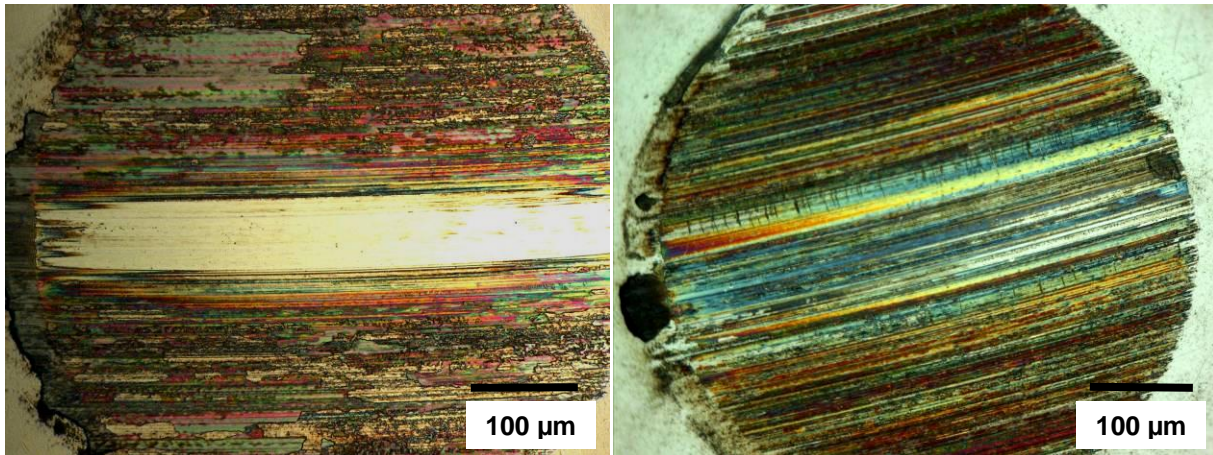


Die Säulen (3) und (4) in Abbildung 32 zeigen die Verschleißraten von Kugel und Probe bei 2  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteter Probe. Erwartungsgemäß zeigt die unbeschichtete Kugel (3) deutlich, d.h. knapp 40 x mehr Verschleiß als die beschichtete (4). Die Probe hingegen weist rund 8 x mehr Verschleiß auf beim Kontakt mit einer unbeschichteten (3) als bei beschichteter Kugel auf (4). Diese Werte bestätigen die Ergebnisse aus dem Reibkoeffizientenverlauf (Abbildung 31). Die unbeschichtete Kugel zeigt scheinbar 4 x weniger Verschleiß bei beschichteter Probe (3) als bei unbeschichteter (1). Diese Verschleiß reduzierende Auswirkung der ta-C beschichteten Probe auf die unbeschichtete Kugel wurde ebenfalls von Kennedy et al. beobachtet [44, S. 857]. Die Verschleißspuren auf unbeschichteter und beschichteter Probe, hervorgerufen durch eine unbeschichtete Kugel sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 34).



**Abbildung 34** Spurprofil einer unbeschichteten Probe (schmutzig, links) und beschichteten Probe (sauber, rechts) nach Tribometertest gegen eine unbeschichtete Kugel, 2000x vergrößert (1), (3).

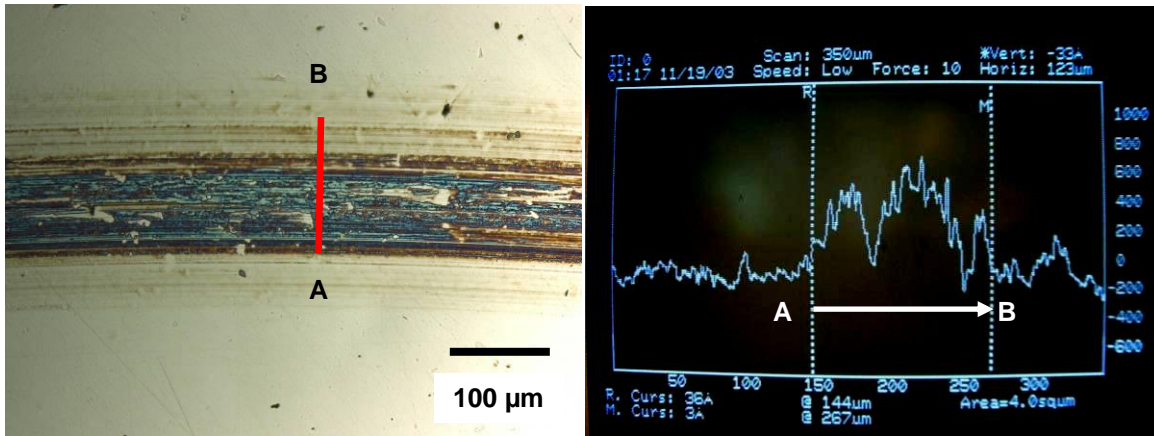
Die Verschleißspur auf der beschichteten Probe (Abbildung 34 rechts) zeigt keine so starke Beanspruchung wie im linken Bild. Analog zu den Verschleißspuren auf der beschichteten Probe sind nachfolgend die dazugehörigen Verschleißerscheinungen auf der unbeschichteten Kugel dargestellt (Abbildung 35). Beide Bilder stammen aus unterschiedlichen Versuchen derselben Materialpaarungen und zeigen mögliche Verschleißerscheinungen auf der Kugel. Im rechten Bild sind Ermüdungsrisse quer zur Bewegungsrichtung erkennbar.



**Abbildung 35 Verschleißerscheinungen auf unbeschichteter Kugel nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (3), 500x vergrößert.**

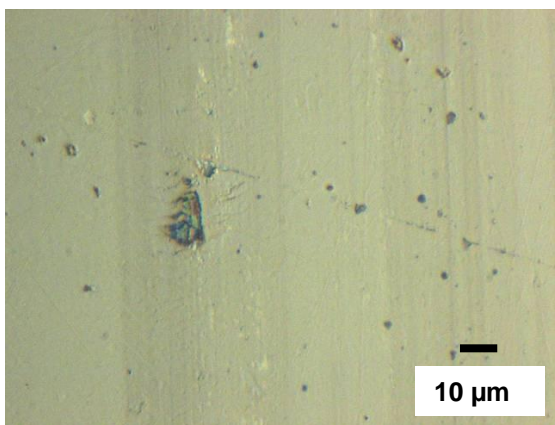
Die beschichtete Kugel weist bei Beschichtung der Probe (4) scheinbar etwas mehr Verschleiß auf als bei unbeschichteter Probe (2). Die Differenz in der Verschleißrate beträgt lediglich  $\Delta k = 0,15 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ . Das bedeutet, dass sich für die beschichtete Kugel eine gleichzeitige Beschichtung der Probe (4) nicht deutlich auf eine verringerte Verschleißrate auswirkt. Grund dafür kann die möglicherweise höhere Härte der  $2 \text{ μm}$  ta-C beschichteten Probe sein oder eine möglicherweise höhere Haftfestigkeit der Schicht an der glatten Scheibe. Einen großen Einflussfaktor auf die Verschleißrate der beschichteten Kugel stellt die konkrete Stelle auf der Kugel dar, die für die Tribometertests verwendet wird. Da die Kugeln nur halbseitig beschichtet werden konnten, sind die Schichthaftung und die sehr guten Verschleißseigenschaften von ta-C im Randbereich der Beschichtung geringer als in der Mitte. Außerdem ist die Rauheit der Kugel trotz Verwendung ein und desselben Kugelmaterials zum Teil chargenweise verschieden, was sich ebenfalls auf die Schichthaftung auswirken kann.

Analog zu den Verschleißbildern der unbeschichteten und beschichteten Proben aus Abbildung 34 beim tribologischen Kontakt gegen eine unbeschichtete Kugel sind nachfolgend die Verschleißbilder der unbeschichteten und beschichteten Proben gegen eine beschichtete Kugel dargestellt.



**Abbildung 36 Verschleißspur (links) und Oberflächenprofil (rechts) einer unbeschichteten Probe nach Tribometertest gegen eine beschichtete Kugel (2), 500x vergrößert.**

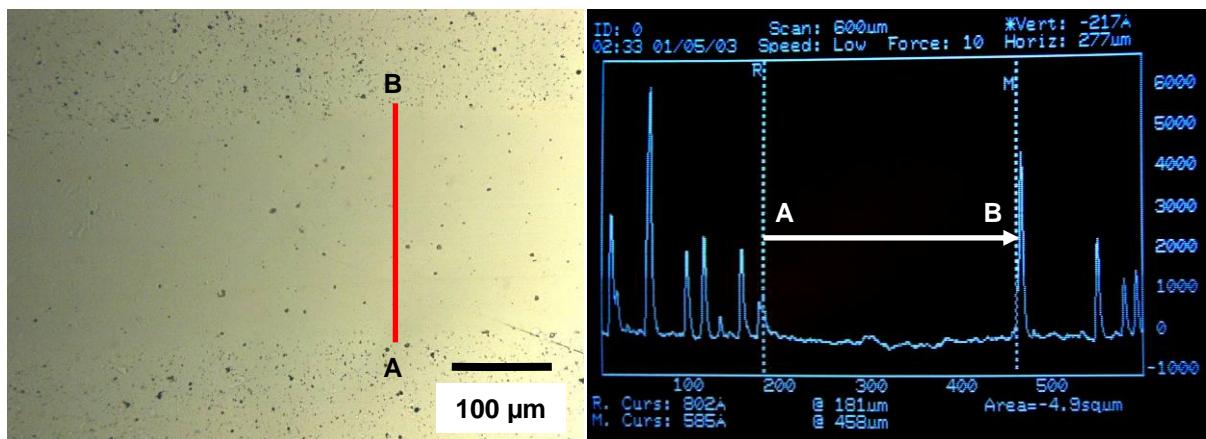
In Abbildung 36 (links) sind deutliche Wechselwirkungen zwischen beschichteter Kugel und unbeschichteter Probe (2) zu erkennen. Da die beschichtete Kugel im Vergleich zur unbeschichteten Probe deutlich härter ist, sind die Verschleißerscheinungen auf der Probe auf Abrasivverschleiß zurückzuführen. Die blauen und braunen Stellen in der Spur sind vermutlich der abgetragene Stahl von der Probe, der aufgrund einer Art Kaltverschweißung auch durch wiederholte Reinigung im Ultraschallbad kaum zu entfernen war. Das Oberflächenprofil bestätigt das angehäuften Material in der Spur, weshalb hier der konkrete Verschleiß nicht bestimmbar war. Genauere Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der Probenoberfläche in der Spur müssen noch durchgeführt werden (Abbildung 36 rechts). Durch Mikroermüden und Mikrobrechen als Teilprozesse der Abrasion wurden weiche Partikel aus dem Probenmaterial ausgelöst und teilweise in der Spur weiter geschoben.



**Abbildung 37 Verschleißspur auf beschichteter Probe (4), hervorgerufen durch eine beschichtete Kugel, 2000x vergrößert.**



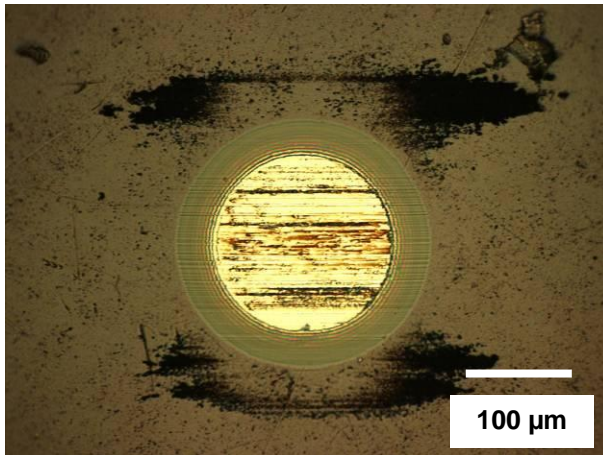
Die beschichtete Probe in Abbildung 37 zeigt deutlich weniger Verschleißerscheinungen. Es sind Spurrillen senkrecht zur Bewegungsrichtung erkennbar, die möglicherweise dadurch entstanden sind, dass das Kugelmateriale an vereinzelt weichen Stellen der Probe durch die Relativbewegung in die Probenoberfläche gedrückt wird. Auch hier sind, wenn auch deutlich schwächer, Risse in der ta-C Schicht auf der Probe erkennbar. Risse stellen ein erstes Anzeichen für mangelnde Haftung und beginnende Schichtablösungen dar. Im weiteren Verlauf führt dies zur Materialdissipation und Entstehung von Verschleißpartikeln. Aufgrund der ähnlichen Härte von beiden beschichteten Reibpartnern fand hier vermutlich keine Abrasion sondern Oberflächenzerrüttung statt, die vermutlich durch unterschiedliche Rauheiten und an den Kontaktflächen zwischen beiden Reibpartnern hervorgerufen wurde.



**Abbildung 38 Verschleißspur und Oberflächenprofil einer beschichteten Probe nach Tribometertest gegen eine beschichtete Kugel, 500x vergrößert (4).**

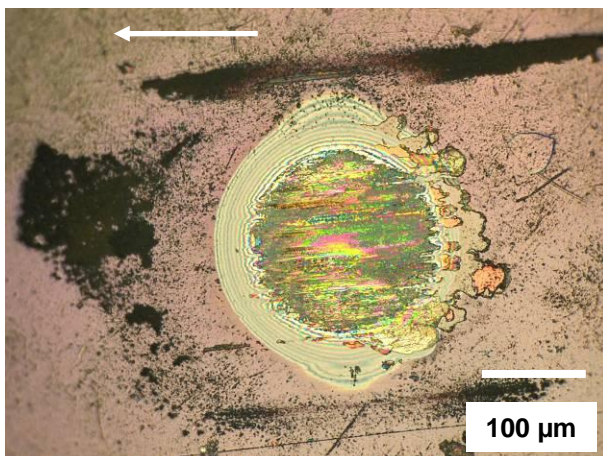
Das Oberflächenprofil einer beschichteten Probe nach 1000 m Reibweg gegen eine beschichtete Kugel zeigt in der Spur kaum Auffälligkeiten. Es fand kaum Abtrag statt. Links und rechts neben der Spur sind jedoch Materialaufwürfe zu sehen. Diese stellen redeponiertes Material dar, das aufgrund der Probenrotation an die Spurränder geschoben wurde.

Die Kugel, die das Spurprofil in Abbildung 36 (rechts) verursacht hat, ist im folgenden Bild dargestellt. Auf der Kugel sind Spurrillen erkennbar. Durch Rauheitsspitzen auf der Probe kam es wahrscheinlich zur Abrasion des weichen Kugelgrundmaterials, das aufgrund der Probenbewegung vermutlich während des Tests rillig in die Kugeloberfläche eingedrückt wurde.



**Abbildung 39 Verschleißerscheinungen und Debris auf beschichteter Kugel nach Tribometertest gegen unbeschichtete Probe, 500x vergrößert (2).**

Die beschichtete Kugel, die im tribologischen Kontakt zu der in Abbildung 37 dargestellten beschichteten Proben (4) stand, ist nachfolgend abgebildet. Die Bewegungsrichtung der Probe ist durch den Pfeil angedeutet. Auch die Kugel zeigt Riefen entlang der beanspruchten Stelle. Die Ausplatzungen rechts neben der Kugel sind vermutlich Ergebnisse von Adhäsionskräften zwischen Kugel und Probe. Durch molekulare Wechselwirkungen kommt es zu einer Art Kaltverschweißung an einzelnen Mikrokontakten, z.B. an Rauheitsspitzen. Durch die Kreisbewegung der Probe wurden dann anscheinend einzelne Brocken aus dem Kugelmateriale ausgerissen.



**Abbildung 40 Verschleißbild und Debris auf beschichteter Kugel nach Tribometertest gegen eine beschichtete Probe, 500x vergrößert (4).**

Die niedrigeren Verschleißwerte und Reibkoeffizienten bei Beschichtung bereits einer der Reibpartner zeigen die Vorzüge von ta-C als Beschichtungsmaterial. Vor allem bei hohen Lasten

kann die tribologische Beanspruchung durch eine Verschleißschuttschicht deutlich gesenkt werden. Es wurde gezeigt, dass sich eine Beschichtung der Probe als besonders vorteilhaft erweist, weil dies gleichzeitig den Kugelverschleiß senkt und zum anderen keine Materialanhäufungen in der Spur auftraten, die die Aussage der Verschleißkennwertmessung verfälschen, wie dies bei Beschichtung der Kugeln gegen die unbeschichtete Probe (2) der Fall war.

### 3.1.3 Einfluss der Schichtdicke

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zum Einfluss der Schichtdicke auf den Verschleiß von ta-C Schichten diskutiert. Unter folgendem Beanspruchungskollektiv wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Vergleiche angestellt:

- Last 10 N
- Reibweg 1000 m
- Temperatur 21 – 28 °C
- relative Luftfeuchtigkeit 40 – 53 %.

**Tabelle 7 Untersuchungen zum Einfluss der Schichtdicke auf Reibung und Verschleiß.**

		Kugel 100Cr6	Probe Stahl Thyrodur 2990
Schicht	1.	keine	1 µm ta-C
	2.	keine	2 µm ta-C
	3.	keine	3 µm ta-C
	4.	keine	4 µm ta-C
	5.	ta-C	1 µm ta-C
	6.	ta-C	2 µm ta-C
	7.	ta-C	3 µm ta-C
	8.	ta-C	4 µm ta-C

Die Größe der Radien betrug bei der Probe mit 2 µm Schichtdicke  $r = 6$  mm bei unbeschichteter bzw. 7 mm bei beschichteter Kugel, bei 3 und 4 µm Schichtdicke betrug  $r = 5$  bzw. 6 mm bei beschichteter Kugel. Bei 1 µm Dicke mussten die Tests bei einem größeren Radius  $r = 12$  bzw. 12,98 mm durchgeführt werden. Bezüglich der Ausführungen in Abschnitt 3.1.1 zum stärkeren Fehlereinfluss bei zunehmenden Radien ist zu beachten, dass der absolute Fehler bei den

Proben mit 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke somit größer ist als bei den anderen Proben, da dort ein geringerer Radius gewählt wurde. Die konkreten Werte für die absoluten Fehler der Verschleißrate  $k$  von mit 1  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteten Proben bei  $r = 12,00\text{ mm}$  im Vergleich mit 4  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteten Proben mit  $r = 5,02\text{ mm}$ , beide im Reibkontakt gegen eine unbeschichtete Kugel, liefert Tabelle 8.

**Tabelle 8 Absolute Fehler von  $k$  bei  $r = 5,02\text{ mm}$  bzw.  $r = 12,00\text{ mm}$  im Vergleich.**

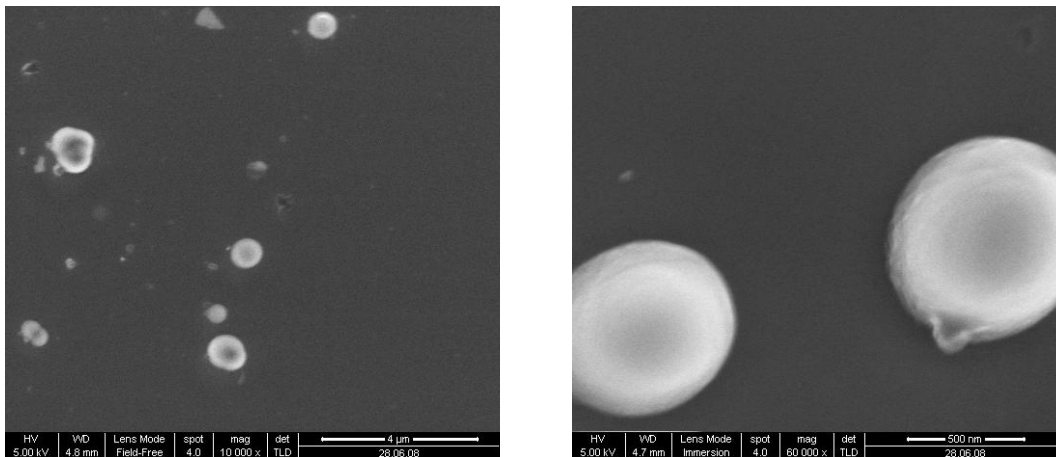
Radius [mm]	5,02	12,00
	Absoluter Fehler	
$k_{\text{Probe}} [\text{m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}]$	$\pm 0,15$	+ 0,30 - 0,40

Die Rauheitskennwerte der untersuchten Proben sind in Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9 Rauheit der untersuchten Proben.**

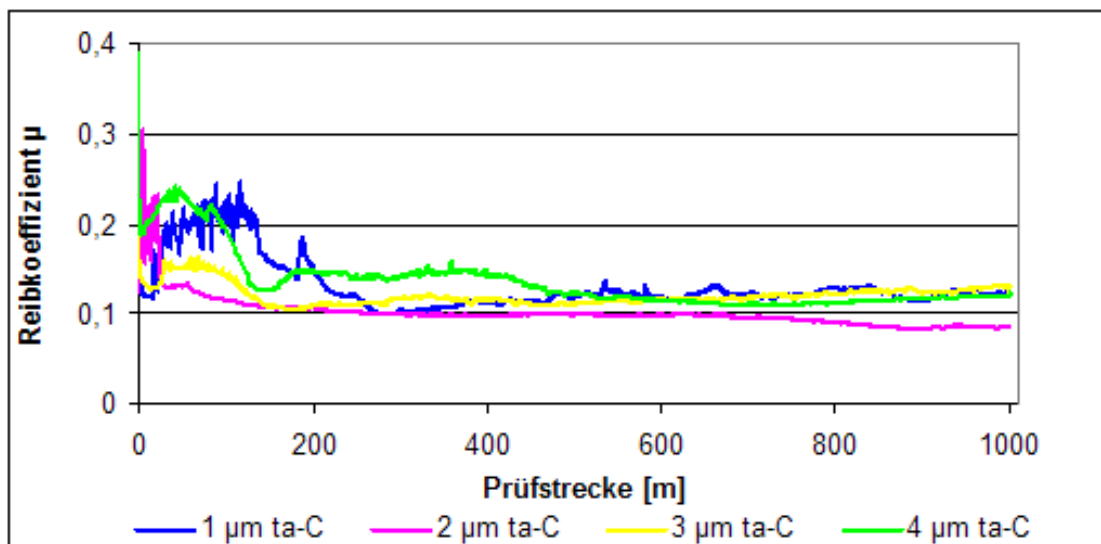
Rauheit [nm]	Stahl 2990 unbeschichtet	1 $\mu\text{m}$ ta-C	2 $\mu\text{m}$ ta-C	3 $\mu\text{m}$ ta-C	4 $\mu\text{m}$ ta-C
	6	20	47	90	134

Die Rauheit einer Oberfläche wirkt sich direkt auf die Wechselwirkung zwischen den zwei Reibpartnern bei Tribometertests aus. Die Werte aus Tabelle 9 bestätigen, dass ta-C als amorphes Schichtmaterial sehr glatt ist. Aufgrund seiner amorphen Struktur wächst es in Richtung der Oberflächentextur des Substratmaterials. Da der verwendete Stahl Rauheiten im atomaren Bereich aufweist, ist auch die abgeschiedene ta-C Schicht sehr glatt. Dass nach Tabelle 9 die Schichtrauheit bei den untersuchten Proben mit ansteigender Schichtdicke zunimmt, kann mit der steigenden Anzahl an graphitartigen Partikulaten in der Schicht zusammenhängen, die zu einer rauerer Oberfläche beitragen. Sie entstehen bei der Laserpulsabscheidung bei der Verdampfung des Targets, wenn der Temperaturgradient zum nahen Umfeld des Brennflecks nicht hinreichend hoch ist, so dass dort die Temperaturen ebenfalls den Schmelzpunkt des Targetmaterials übersteigen. Das führt zur Herauslösung dieser so genannten Droplets, die als Defekte in die Schicht eingelagert werden und zur Verschlechterung der Schichteigenschaften beitragen (Abbildung 41).



**Abbildung 41** REM-Aufnahme eines in einer Schicht verankerten Partikulats (links 10000 x, rechts 60000 x vergrößert).

Die Verläufe der Reibkoeffizienten für alle vier Schichtdicken bei Verwendung einer unbeschichteten Kugel als Reibpartner sind in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42** Reibkoeffizientenverläufe in Abhängigkeit von der ta-C Schichtdicke auf den Proben bei Verwendung unbeschichteter Kugelreibpartner.

Es wird deutlich, dass die Anfangswerte für  $\mu$  bei allen Schichtdicken starken Schwankungen von Differenzen von  $\Delta\mu \leq 0,2$  unterliegen. Vor allem die 1  $\mu\text{m}$  beschichtete Probe zeigt starke Schwankungen während des ersten Drittels der Prüfstrecke. Insgesamt nähern sich die Reibkoeffizienten der vier Proben mit anhaltender Versuchsdauer einem ähnlichen Wert an (Tabelle 10). Es sind bei Verwendung einer unbeschichteten Kugel jedoch keine tendenziellen Aussagen möglich, dass mit steigender Schichtdicke der Reibkoeffizient sinkt.



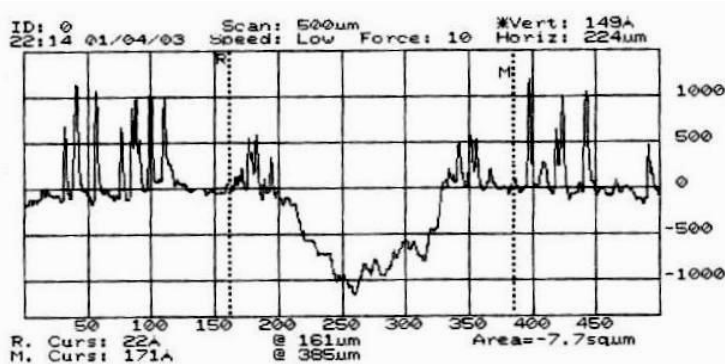
**Tabelle 10 Vergleich der Reibkoeffizienten bei unterschiedlichen Schichtdicken in Abhängigkeit der Beschichtung des Gegenkörpers.**

Schichtdicke ta-C auf Stahl	Endwert $\mu$	
	unbeschichtete Kugel 100Cr6	beschichtete Kugel 100Cr6+ta-C
1 $\mu\text{m}$	0,123	0,160
2 $\mu\text{m}$	0,086	0,148
3 $\mu\text{m}$	0,124	0,136
4 $\mu\text{m}$	0,124	0,148

Anhand Abbildung 42 wird als ein weiteres Ergebnis erkennbar, dass mit Reduzierung der Schichtdicke auf den Proben die Einlaufphase zu Beginn des Reibvorgangs länger wird. Dies hängt vermutlich mit der größeren Wechselwirkung beider Partner bei dünneren Schichten zusammen. Bei der Relativbewegung der Reibpartner kann vor allem Abrasivverschleiß am unbeschichteten weicheren Partner auftreten. In dieser Einlaufphase werden Rauheitsspitzen abgetragen und die wahre Kontaktfläche erhöht. Durch Bildung von Mikrorissen auf der beschichteten Probe kann es der Kugel gelingen, die ta-C Schicht lokal zu zerstören, wenn geringere Schichtdicken an der Probe verwendet werden. Dies würde tribochemische Reaktionen verlängern, denn wenn keine Schutzschicht mehr vorhanden ist, bilden sich unbesetzte  $\sigma$ -Bindungen aus, die erst gesättigt werden müssen, bis eine Zwischenschicht ausgebildet ist, die den Reibkoeffizienten bis zum Schluss konstant hält.

Anhand des Reibkoeffizientenverlaufs der mit 1  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteten Probe war anzunehmen, dass die 1  $\mu\text{m}$ -Schicht auf der Probe durch die unbeschichtete Kugel stark beansprucht wurde, die ermittelten maximalen Spurtiefen auf der Probe betragen jedoch nur rund 0,2  $\mu\text{m}$ , was einem vollständigen Schichtabtrag an diesen Stellen widerspricht. Das Oberflächenprofil der mit 1  $\mu\text{m}$  beschichteten Probe gibt Hinweise auf Rillenbildung und Rückstandsablagerungen im Randbereich der Spur (Abbildung 43). Die Berechnung der Verschleißtiefe auf der Kugel ergab rund 12  $\mu\text{m}$ . Das heißt, die Wechselwirkung war hoch genug, um die Schicht auf der Probe zu beschädigen, allerdings im Vergleich zur Kugel nur zu einem Sechzigstel. Die Schicht von der Probe kann demnach partiell an manchen Stellen vollständig ausgerieben worden sein. Dies kann durch weitere Untersuchungen mit Hilfe einer EDX-Analyse kontrolliert werden, die

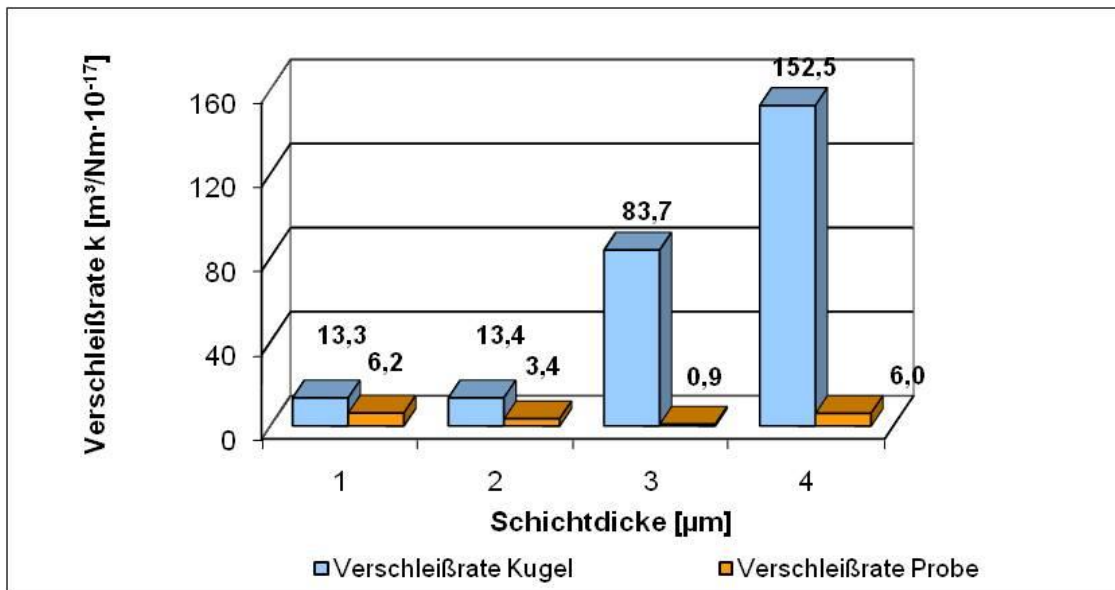
Aussagen zur elementaren Zusammensetzung der Probenoberfläche gibt und anzeigt, ob und in welchem Verhältnis Substrat- oder noch Schichtmaterial vorliegen.



**Abbildung 43 Verschleißprofil der Spur auf 1 µm ta-C beschichteter Probe bei unbeschichteter Kugel.**

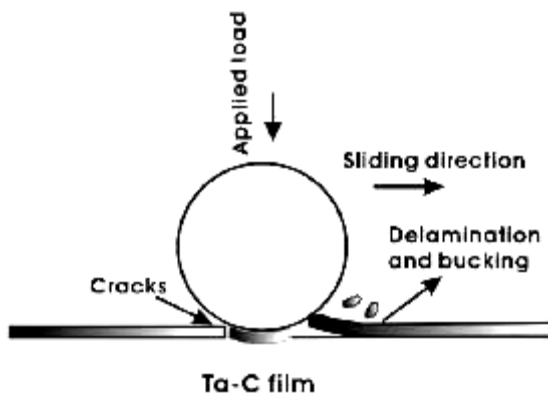
Zu vollständigen Abplatzungen der unterschiedlich dicken ta-C Schichten von den Proben beim Kontakt gegen eine unbeschichtete Kugel kamen es in keinem der durchgeführten Tribometertests. Dies kann auf die vergleichsweise geringere Härte der Kugel und die gute Haftfestigkeit der ta-C Schicht zurückgeführt werden, die durch vorherige Abscheidung einer 80 nm WC-Haftschrift auf das Stahlsubstrat zusätzlich verbessert wurde.

In Abbildung 44 sind die Verschleißraten der Proben und Kugeln bei unterschiedlicher Schichtdicke und unbeschichteter Kugel abgebildet. Die deutlich höheren Werte für die Verschleißrate der unbeschichteten Kugel im Vergleich zu den ta-C beschichteten Proben ist erkennbar. Mit steigender Schichtdicke auf den Proben nimmt der Verschleiß der Kugel deutlich zu, das Verschleißvolumen und damit verbunden die Verschleißrate der Probe sinken.



**Abbildung 44 Vergleich der Verschleißrate in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei unbeschichteter Kugel.**

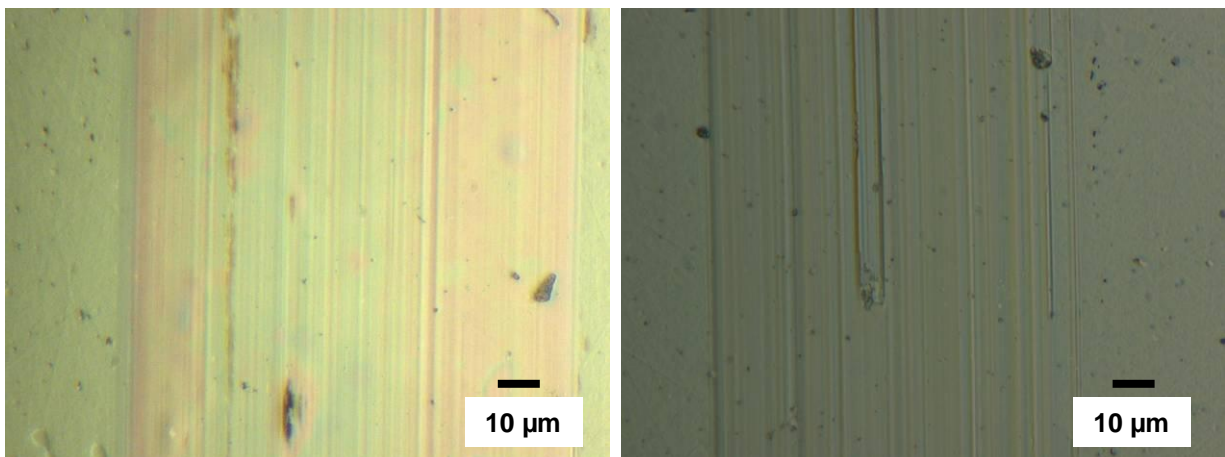
Abbildung 45 verdeutlicht die tribologische Beanspruchung des Schichtmaterials bei der Relativbewegung beider Reibpartner unter einer gegebenen Last von 10 N, die vor allem bei dünnen Schichten relevant ist. Durch den hohen Härtegradienten zwischen einer dünnen Schicht und Grundmaterial kann eine hohe Last zu einer Verformung des Substrats führen, die im weiteren Verlauf zur lokalen Abplatzung der Schicht führen können. Durch dickere Schichten verzögert sich die Ausbildung solcher Risse und die Beanspruchung der Probe sinkt. Das verbesserte Verschleißverhalten der Probe mit zunehmender Schichtdicke wurde auch von Yu et al. gemessen [45, S. 236].



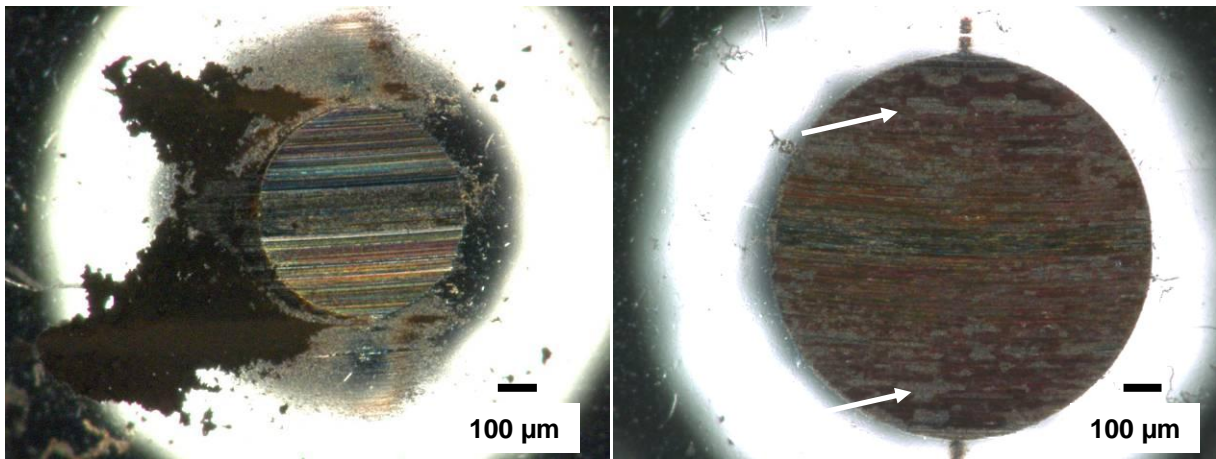
**Abbildung 45 Verschleißverhalten von dünnen Schichten beim tribologischen Kontakt zwischen Kugel und Probe [45, S. 236].**

Der nichtlineare Anstieg des Kugelverschleißes könnte damit zusammenhängen, dass mit höheren Schichtdicken die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass das Schichtmaterial aufgrund einer Verformung des Substrates durch die Kugel lokal reißt. Durch den Anstieg der Rauheit der Proben in Verbindung mit der deutlich größeren Härte der Proben ist ein Anstieg des Kugelverschleißes zu erwarten [46, S. 265]. Der höhere Probenverschleiß bei 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke ist möglicherweise genau auf den Effekt zurückzuführen, dass bei hohen Lasten und dünnen harten Schichten das weichere Grundmaterial verformt und damit dessen Verschleiß erhöht wird.

Beide Spurbilder in Abbildung 46 zeigen Rillen und lokale Delaminationen, allerdings wirkt sich das bei der mit 2  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteten Probe weniger auf den Verschleiß aus. Im rechten Bild ist gut die Entstehung der Spurrillen zu erkennen, wenn Debris durch Ausplatzungen an dem beschichteten Reibpartner durch die Verbahrbewegung in die Spur gedrückt wird. Ein weiterer Einflussfaktor, der zur Entstehung der Spurrillen beitragen könnte, sind die bei Schichtabscheidung eingelagerten harten vermutlich diamantartigen Einschlüsse, die bei einem Schichtabrieb durch deren Mitführen in der Spur Rillen wie in Abbildung 46 verursachen. Die nähere Bestimmung dieser diamantähnlichen Einschlüsse ist Bestandteil gegenwärtiger Untersuchungen.



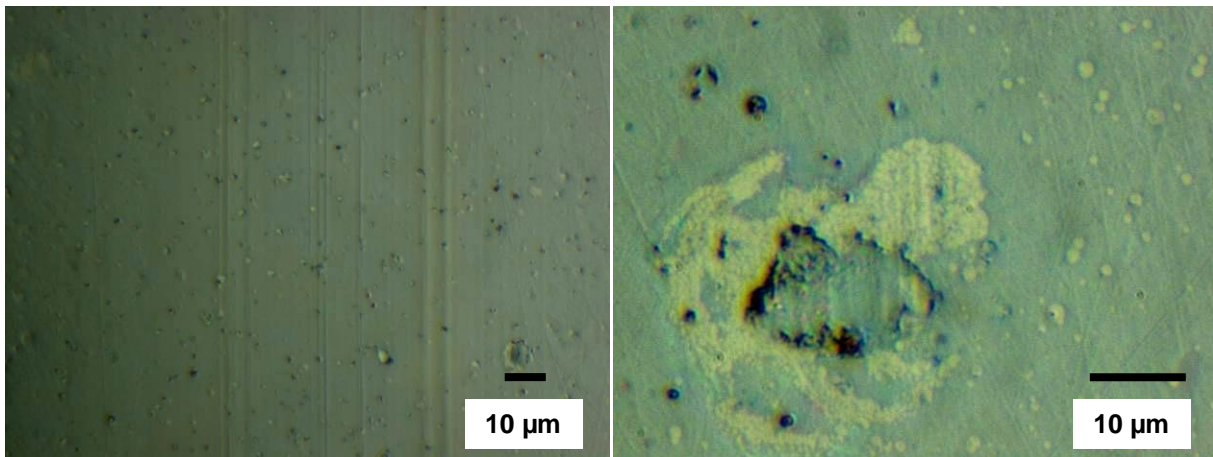
**Abbildung 46 Spurvvergleich der 1  $\mu\text{m}$  (links) und 2  $\mu\text{m}$  beschichteten Proben (rechts) nach 10 N und 1000 m und unbeschichteter Kugel, je 2000 x vergrößert.**



**Abbildung 47 Kugelaufnahme von unbeschichteten Kugeln nach Tribometertest gegen 1 µm (links) und 4 µm beschichtete Probe (rechts), je 200 x vergrößert.**

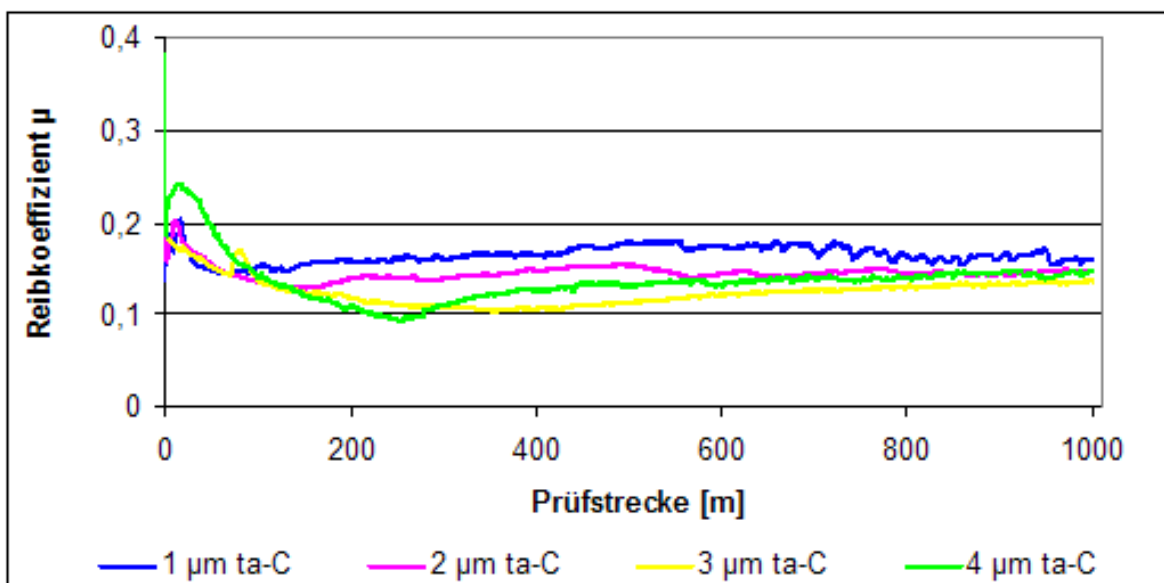
Aufgrund der 10 x höheren Verschleißraten zwischen den unbeschichteten Kugeln beim Test gegen 1 und 4 µm dicke ta-C beschichtete Proben sind in Abbildung 47 deren Verschleißbilder dargestellt. Die abgetragene Tiefe auf den Kugeln betrug beim Test gegen die 1 µm Probe 12 µm und 40 µm beim Test gegen 4 µm ta-C. Beide Bilder zeigen Auswirkungen von Abrasivverschleiß. Diese sind vor allem in Abbildung 47 (rechts), an den lokalen hellen Abplatzungen erkennbar, die durch die roten Pfeile gekennzeichnet sind. Bei 4 µm war die größere Rauheit der Probe ein Grund, weshalb auch die unbeschichtete Kugel deutlich mehr Verschleiß zeigt. Höhere Rauheiten bedeuten mehr lokale Kontaktpressungen, in denen größere Spannungen vorliegen und eine vergrößerte reale Oberfläche, an denen tribologische Wechselwirkungen stattfinden können.

Die gegen die unbeschichtete Kugel aus Abbildung 47 (rechts) laufende 4 µm ta-C beschichtete Probe ist nachfolgend abgebildet. Auch hier zeigen sich Spurrillen auf der Probe. Rechts ist eine lokale Schichtdelamination zu sehen, die aufgrund abrasiver Wechselwirkungen und mechanischer Verklammerung durch entstehendes Debris gebildet wurde. Durch die raue Oberfläche der Probe fällt der Probenverschleiß dort vergleichsweise hoch aus, da hohe Rauheiten anfälliger für Abrasion sind. Dies hat jedoch schwerwiegendere Auswirkungen auf die Kugel, die dadurch 20 x mehr Verschleiß zeigt. Dies zeigt sich entweder durch häufigere Delaminationen oder durch tiefere Ausplatzungen auf der Kugeloberfläche.



**Abbildung 48** Probe mit 4 µm ta-C Beschichtung nach Tribometertest gegen unbeschichtete Kugel, links 2000 x, rechts 5000 x vergrößert.

Bei Verwendung einer beschichteten Kugel sind die Einlaufphasen bei Betrachtung des Reibkoeffizientenverlaufs von  $\mu$  deutlicher unauffälliger als bei Verwendung einer unbeschichteten Kugel (Abbildung 49). Dies könnte daran liegen, dass beide Partner bereits eine Schutzschicht aufweisen, die die Materialdissipation als Ergebnis der physikalischen und mechanischen Wechselwirkung verzögert und damit letztlich den Verschleiß minimiert.

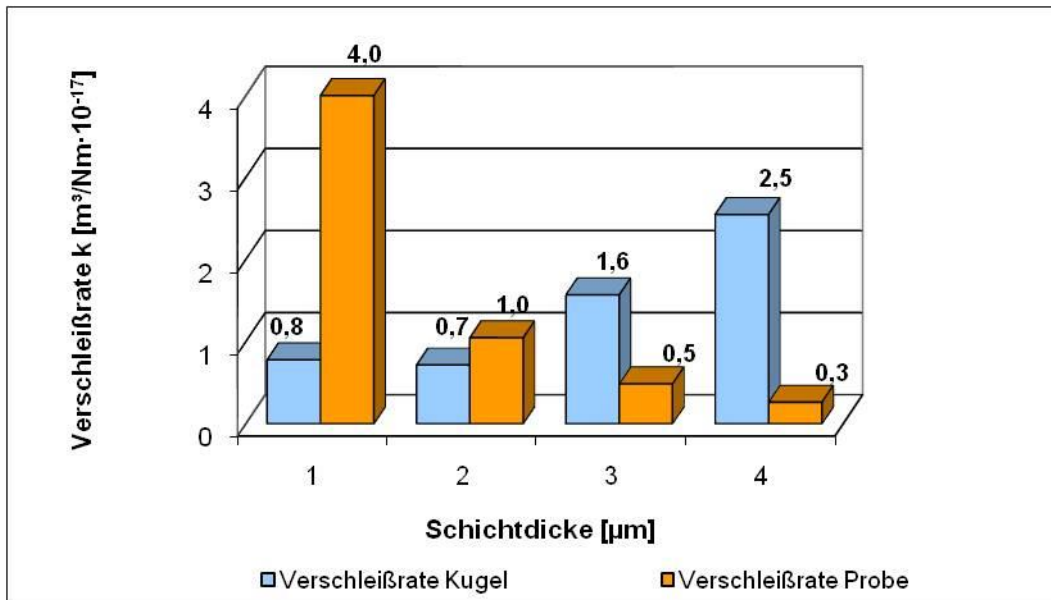


**Abbildung 49** Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei beschichteter Kugel.

Die Endwerte für den Reibkoeffizienten der beschichteten Kugel aus Tabelle 10 bestätigen Erfahrungen aus der Theorie, dass mit steigender Schichtdicke der Reibkoeffizient sinkt [47, S.

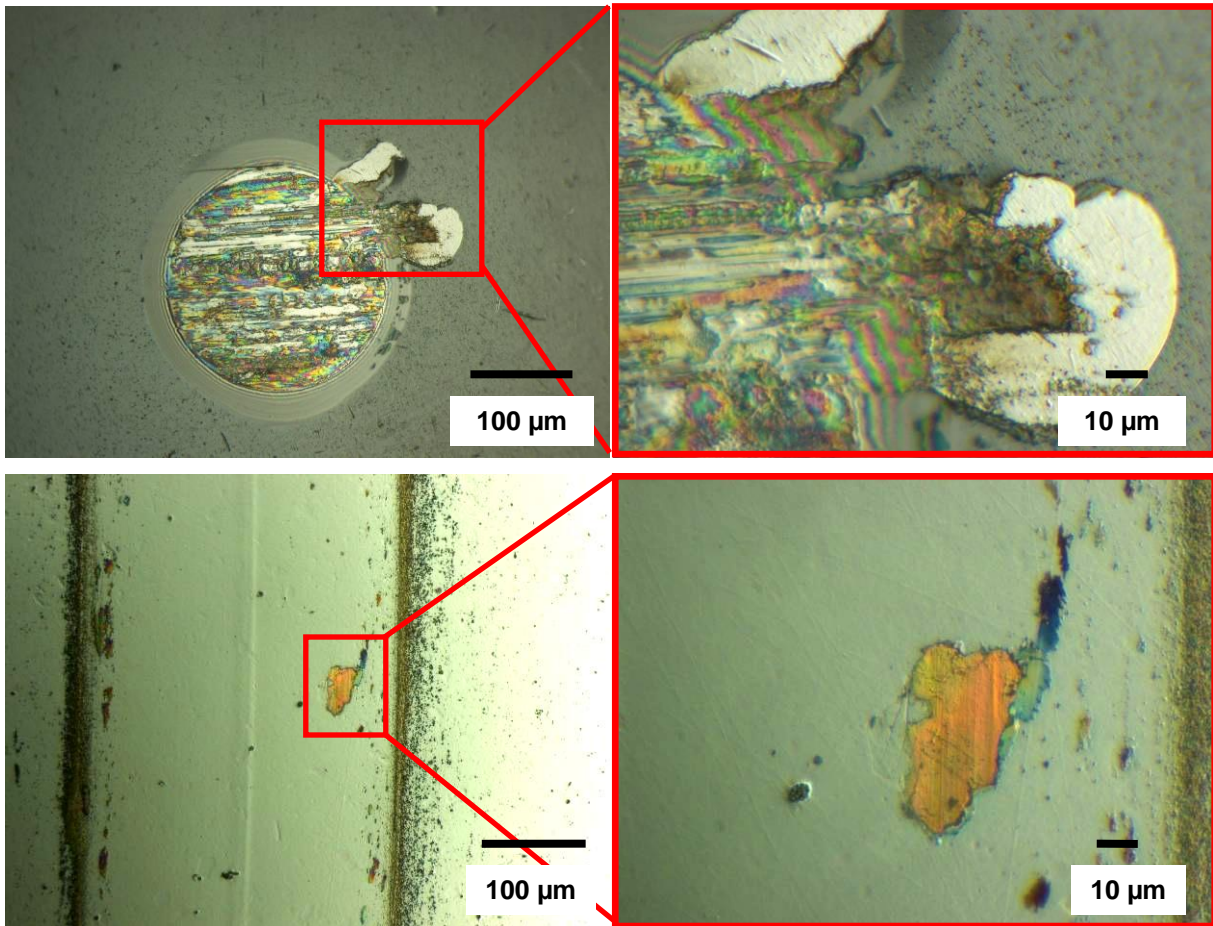


655]. Bis zum Ende des Versuchs zeigen die Reibkoeffizientenverläufe keine Auffälligkeiten, die auf ein Versagen der Schichten an beiden Partnern hindeuten. Der direkte Vergleich der Reibkoeffizientenverläufe von Proben mit unterschiedlicher ta-C Schichtdicke bei Verwendung einer unbeschichteten mit denen einer beschichteten Kugel zeigt, dass bei 3 und bei 4  $\mu\text{m}$  ta-C Schichtdicke die jeweiligen Messwerte von  $\mu$  in einem ähnlichen Bereich mit Werten von 0,12 – 0,14 liegen. Dies könnte bedeuten, dass die Dicke der Beschichtung der Reibpartner lediglich Auswirkungen auf die Intensität der Einlaufphase hat. Bei 1 und 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke sind die Unterschiede relativ deutlich mit Differenzen von 0,04 – 0,06. Die mit 4  $\mu\text{m}$  beschichtete ta-C Probe weist nach einigen Metern Reibweg einen kurzzeitigen Anstieg von  $\mu$  um ca. 0,05 auf. Mögliche Gründe sind die atomaren Wechselwirkungsmechanismen mechanische Verklammerung und Adhäsion, die zum Abtrag der Rauheitsspitzen führen und die wahre Kontaktfläche erhöhen.



**Abbildung 50 Vergleich der Verschleißrate in Abhängigkeit der Schichtdicke der Proben bei beschichteter Kugel.**

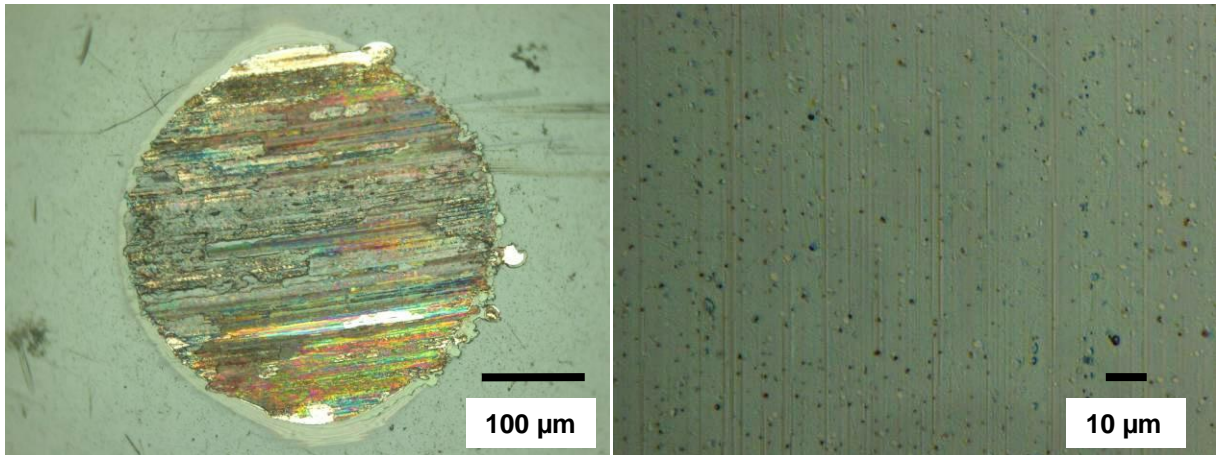
Der Anstieg der Kugelverschleißrate sowie die Abnahme des Probenverschleißes mit höheren Schichtdicken treten gleichermaßen bei Verwendung einer beschichteten Kugel auf und scheint demnach unabhängig von der Beschichtung der Kugel zu sein (Abbildung 50). Dieser Effekt scheint auf die rauerer Proben bei ansteigender Schichtdicke zurückzuführen zu sein. Beim Test der beschichteten Kugel gegen die 1  $\mu\text{m}$  beschichtete Probe kam es zu folgenden Verschleißbildern (Abbildung 51).



**Abbildung 51 Verschleißbilder der beschichteten Kugel (oben) und 1 µm beschichteter Probe (unten) nach Tribometertest, links 500 x, rechts 2000 x vergrößert.**

Es sind keine Spurrillen auf der Probe in Abbildung 51 (unten) erkennbar. Eine glatte Oberfläche ist wichtig, um z.B. mechanische Verklammerung zu vermeiden. Auffällig hingegen sind die verhältnismäßig großen Abplatzungen der Schicht an vereinzelten Stellen. Diese deuten die 5 x höhere Verschleißrate der Probe im Vergleich zur Kugel an. Das Prinzip von deren Entstehung wurde bereits in Abbildung 45 erläutert. Die Kugel weist auch lokale Abplatzungen auf. Die Abtragstiefe auf der Kugel betrug jedoch nur 2,8 µm im Vergleich zu 12 µm bei unbeschichteter Kugel und sonst gleicher Probenschichtdicke.





**Abbildung 52 Verschleißbild der beschichteten Kugel (links, 500 x vergrößert) und der 4 µm ta-C beschichteten Probe (rechts, 2000 x vergrößert).**

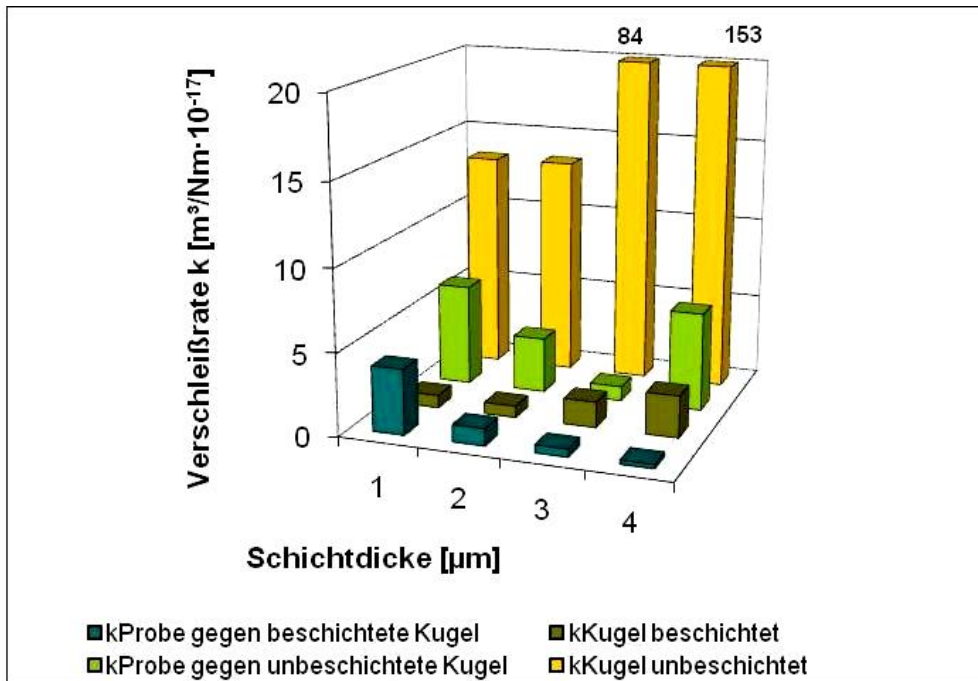
Die beschichtete Kugel in Abbildung 52 (links) weist 10 x mehr Verschleiß auf als die mit 4 µm ta-C beschichtete Probe (rechts). Die Verschleißtiefe auf der Kugel beträgt 5 µm, auf der mit 4 µm ta-C beschichteten Probe 0,1 µm. Auf der Kugel sind deutlich die Rissfronten erkennbar, die zum Abtrag des Kugelmaterials geführt haben. Dies ist ein typisches Erscheinungsbild von Oberflächenzerrüttung, die vor allem zwischen zwei beschichteten Reibpartnern auftritt.

Die Verschleißraten der Proben mit 1 und 4 µm Schichtdicke unterscheiden sich stark. Beide Proben wurden gegen eine beschichtete Kugel getestet. Der Wert für  $k$  beträgt bei der mit 1 µm ta-C beschichteter Probe  $4 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ , bei 4 µm Schichtdicke lediglich  $0,26 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ . Die großen Unterschiede in den Verschleißraten hängen mit der großen Anzahl an Ausplatzungen auf der Probe mit 1 µm Schichtdicke zusammen, die an einem Beispiel (Abbildung 51) dargestellt wurden. Bei 4 µm weist die beschichtete Kugel doppelt so viel Verschleiß auf als bei 1 µm. Es fand also von 1 zu 4 µm eine Umverteilung des Materialabtrags von der Probe auf die Kugel statt.

Zusammenfassend liefert Abbildung 53 eine direkte Gegenüberstellung der Verschleißraten der Reibpartner in Abhängigkeit ihrer Beschichtung. Für das Diagramm gelten folgende Bezeichnungen:

- 2990 u: Probe im Kontakt mit unbeschichteter Kugel
- 2990 b: Probe im Kontakt mit beschichteter Kugel
- 100Cr6: unbeschichtete Kugel
- 100Cr6+ta-C: beschichtete Kugel.

Dabei standen jeweils die vorderen zwei und die hinteren zwei Reihen im Reibkontakt gegeneinander.



**Abbildung 53 Übersicht über die Verschleißraten von Kugel und Probe beider Messreihen in Abhängigkeit der Schichtdicke der Probe bei unterschiedlicher ta-C Beschichtung der Kugel.**

Beim Reibkontakt gegen eine beschichtete Kugel weisen die Proben (blau) lediglich bis zu einem Drittel der Verschleißraten auf als die Proben (grün) gegen eine unbeschichtete Kugel. Der Unterschied beim Vergleich der Kugeln beträgt sogar bis zu 60 x weniger (braun – gelb) im Fall einer beschichteten Kugel. Für beide Messreihen gilt, dass mit steigender Schichtdicke der Proben die Verschleißrate der Probe sinkt und die der Kugel steigt, unabhängig von der Beschichtung der Kugel.

Bei 1 μm Schichtdicke auf der Probe wurde nur ein Siebzehntel an Verschleiß an der beschichteten Kugel (braun) im direkten Vergleich mit der unbeschichteten Kugel gemessen (gelb). Bei maximaler Schichtdicke der Probe zeigen beschichtete und unbeschichtete Kugel gleichermaßen den größten Verschleiß. Bei der unbeschichteten Kugel (gelb) ist dieser Wert ungefähr 25 x höher als bei der beschichteten (braun).

Obwohl in allen Messreihen die gleiche Kugel verwendet wurde, können Unterschiede in der Verschleißbeständigkeit des Kugelmateri als auftreten. Dies ist vor allem der Fall, wenn Randschichtbereiche auf der mit ta-C beschichteten Kugel für Tribometertests verwendet

wurden. Dies wurde zwar versucht zu vermeiden, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. An diesen Stellen ist die Schichtdicke auf der Kugel dünner als 1,5 µm und diese Bereiche sind anfälliger für Abplatzungen.

Eine Beschichtung der Kugel senkt den Verschleiß beider Reibpartner deutlich. Vor allem bei größeren Schichtdicken auf der Probe konnte der Probenverschleiß drastisch reduziert werden.

### 3.1.4 Einfluss der Last

Um den Einfluss verschiedener Lasten auf das tribologische Verhalten von ta-C Schichten zu untersuchen, wurde die Normalkraft variiert. Die Untersuchungen erfolgten auf mehreren Proben mit gleichen Schichtdicken von 2 µm. Eine Kugel war mit 1,5 µm ta-C beschichtet, die andere Kugel war unbeschichtet. Um die Verlässlichkeit der Messergebnisse zu erhöhen, wurden die Versuche auf den beiden Proben bei identischen Radien durchgeführt. Die tribologischen Untersuchungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

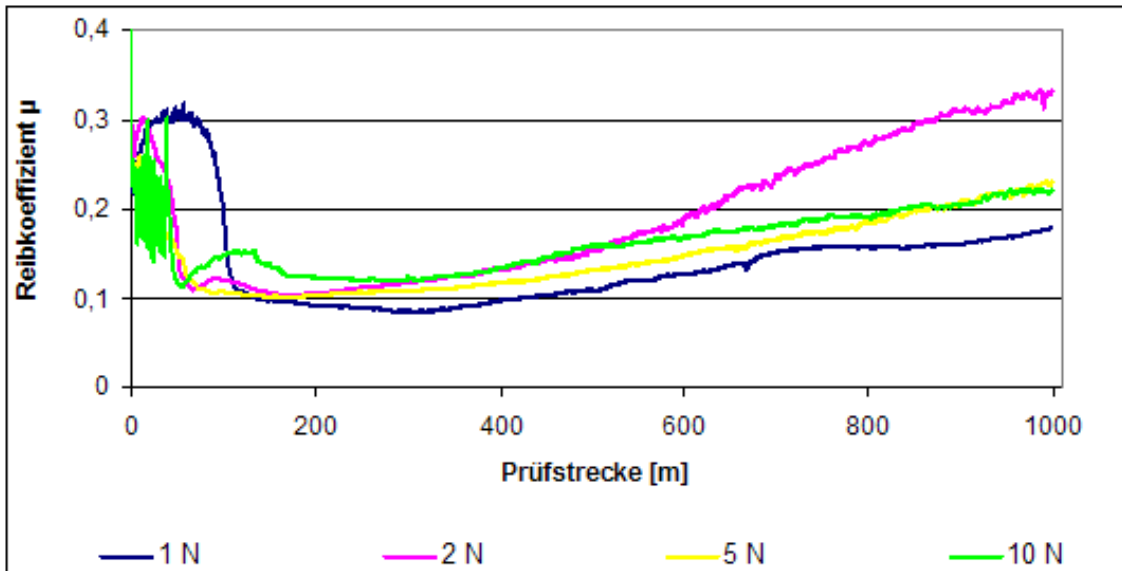
- Reibweg 1000 m
- Temperatur 22 – 28 °C
- relative Luftfeuchtigkeit 31 – 51 %
- Last 1 N (r = 2,5 mm), 2 N (r = 3,0 mm), 5 N (r = 4,0 mm), 10 N (r = 7,0 mm).

Die untersuchten Paarungen mit den Endwerten für  $\mu$  sind in Tabelle 11 aufgelistet.

**Tabelle 11 Untersuchungen zur Lastabhängigkeit des Verschleißes.**

	Reibpartner			
	1. Kugel 100Cr6	Endwert $\mu$	2. Kugel 100Cr6 + ta-C	Endwert $\mu$
Stahl 2990 Thyrodur + 2 µm ta-C	1 N	0,178	1 N	0,134
	2 N	0,333	2 N	0,206
	5 N	0,230	5 N	0,158
	10 N	0,220	10 N	0,148

Zunächst sind die Verläufe des Reibkoeffizienten bei unbeschichteter Kugel in Abhängigkeit der Last gegenübergestellt.

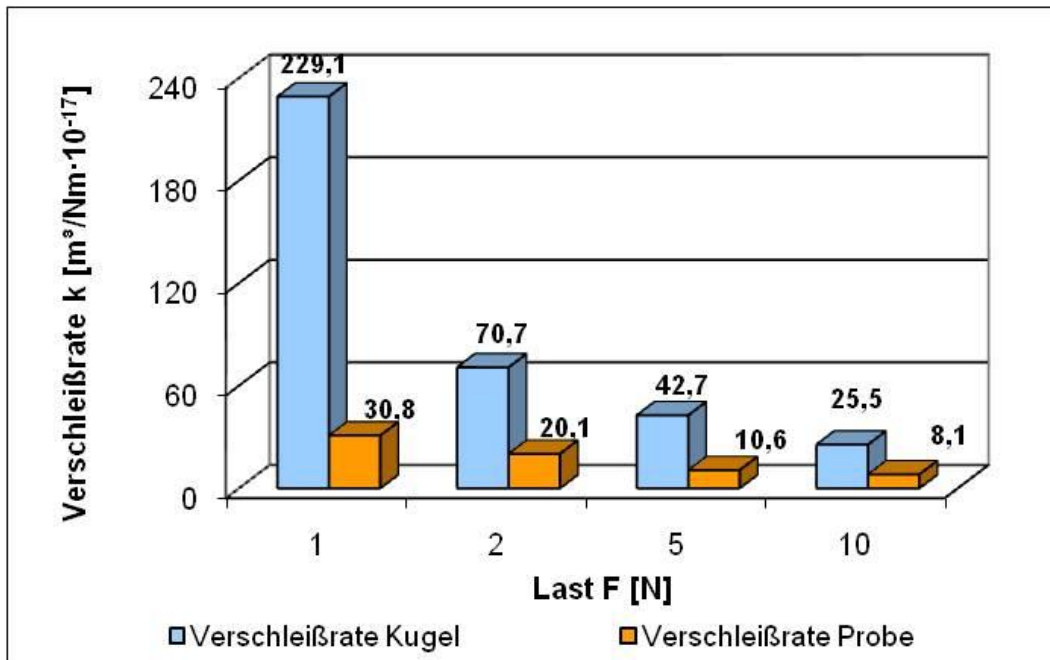


**Abbildung 54 Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Last bei unbeschichteter Kugel gegen beschichtete Probe.**

Bei allen Lasten ist die für die Reibpaarung einer beschichteten Probe gegen eine unbeschichtete Kugel typische Einlaufphase zu Versuchsbeginn erkennbar. Diese wird mit steigenden Lasten kürzer. Erwartungsgemäß würden mit steigenden Lasten die Reibkoeffizienten sinken, denn es kann angenommen werden, dass die reale Kontaktfläche vergrößert wird und sich Debris in der Kontaktzone ansammelt, das zu einer geringeren tribologischen Beanspruchung beiträgt. Aufgrund des Anstiegs von  $\mu$  ab ca. 500 m Prüfstrecke bis Versuchsende konnte diese Beobachtung nicht für alle Lasten gemacht werden. Lediglich der Verlauf bei 10 N Last bestätigt diese Beobachtung aus der Theorie [41, S. 822]. In allen vier Paarungen erfolgt nach ca. 500 m der Prüfstrecke ein deutlicher Anstieg der  $\mu$ -Werte, was insgesamt zu erhöhten Reibkoeffizienten führt. Der Verlauf bei 2 N Last zeigt dieses Verhalten besonders deutlich. Dies ist untypisch und widerspricht vorherigen Messergebnissen mit gleicher Materialzusammensetzung der Reibpartner, bei denen ein bis Versuchsende relativ konstanter Verlauf von  $\mu$  nach der Einlaufphase erfolgte. Während der Messungen traten keine ungewöhnliche Störfälle auf, die diesen Verlauf rechtfertigen könnten. Der hier beobachtete Anstieg von  $\mu$  ab der Hälfte der Prüfstrecke könnte Hinweise auf sich verschlechternde Schichteigenschaften geben. Eine Funktionsstörung des Sensors am Tribometer kann ausgeschlossen werden, da die nachfolgenden Messungen an beschichteter Kugel gleichmäßigere Verläufe von  $\mu$  zeigen. Die beobachteten Einlaufphasen bei allen Lasten in Abbildung 54 sind auf tribochemische Reaktionen zwischen Kugel- und Gegenkörpermaterial

sowie den Luftmolekülen in der Versuchskammer zurückzuführen. Ihr Zustandekommen wurde bereits im Kapitel 3.1.2. näher erläutert. Diese Phase verkürzt sich mit steigender Last. Es kann angenommen werden, dass durch die Erhöhung der Kraft die reale Kontaktfläche zwischen den zwei Reibpartnern erhöht wird und die lokale Beanspruchung durch eine erhöhte Scherung an den Mikrokontakten steigt, Dies kann im weiteren Verlauf die tribochemischen Reaktionen, die zur Ausbildung einer Zwischenschicht führen, beschleunigen.

Abbildung 55 zeigt den Verlauf der Verschleißrate von beschichteter Probe und unbeschichteter Kugel in Abhängigkeit der aufgetragenen Normalkraft.



**Abbildung 55 Verschleißrate in Abhängigkeit der Last bei Verwendung einer unbeschichteten Kugel.**

Es ist deutlich erkennbar, dass die Kugel bei allen Lasten einen höheren Verschleiß als die beschichtete Probe zeigt, was höchst wahrscheinlich auf die fehlende Schicht auf der Kugel zurückzuführen ist. Bei 1 N Last erreicht die Verschleißrate der Kugel einen Maximalwert aller verglichenen Lasten und zeigt mehr als 3 x so viel Verschleiß als bei 2 N. Im Vergleich zur Probe liegt die Verschleißrate bei 1 N um das fast achtfache höher. Zu höheren Lasten nimmt sowohl die Verschleißrate der Kugel als auch die der Probe ab. Bei 2, 5 und 10 N erreicht die Kugel immerhin noch den dreifachen Wert der Verschleißrate der Probe. Die Verschleißrate der Kugel wird im weiteren Verlauf von 2 auf 5 N halbiert und von 5 auf 10 N erneut halbiert. Insgesamt kann die Verschleißrate der unbeschichteten Kugel durch eine aufgetragene Last von

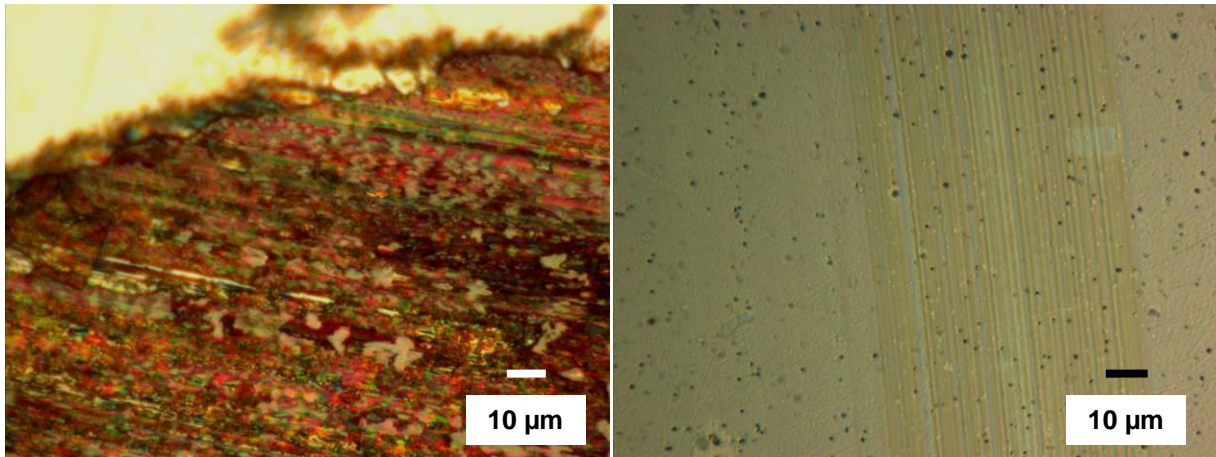
10 statt 1 N um das knapp 30 fache gesenkt werden. Die Verschleißraten von Probe und Kugel gehen mit steigenden Lasten proportional  $\frac{1}{F}$  zurück, wobei F die aufgebrachte Last ist. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Formel für die Verschleißrate k. Die Verschleißtiefen auf der unbeschichteten Kugel bleiben mit Werten zwischen 12 und 16 µm über die Last relativ konstant. Es ist kein verändertes Verhalten in Abhängigkeit der Last zu beobachten. Bei der Probe im Reibkontakt mit unbeschichteter Kugel steigen die Verschleißtiefen mit zunehmender Last. Sie beträgt bei 1 N Last lediglich 0,1 µm, bei zehnfacher Last bereits den vierfachen Wert (Tabelle 12). Damit beträgt die Abtragstiefe bei unbeschichteter Kugel bei 1 N Last fast 150 x mehr als bei der beschichteten Probe und bei 10 N Last immer noch rund 40 x mehr. In Tabelle 12 sind die Abtragstiefen für alle Reibpartner angegeben.

**Tabelle 12 Abtragstiefen der Reibpartner.**

	Abtragstiefe [µm]			
Last F [N]	unbeschichtete Kugel	Probe bei unbeschichteter Kugel	beschichtete Kugel	Probe bei beschichteter Kugel
1	15,6	0,10	2,14	0,27
2	12,3	0,09	1,16	0,31
5	15,0	0,15	1,18	0,14
10	16,5	0,38	2,75	0,16

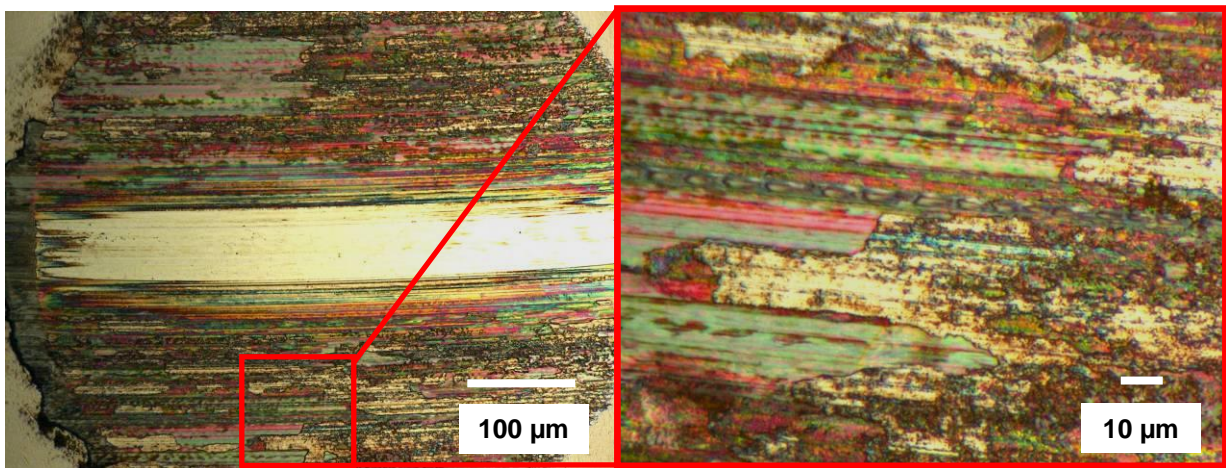
Die unbeschichtete Kugel zeigt im Reibkontakt mit der beschichteten Probe bei 1 N Last besonders auffälliges Verhalten im Hinblick auf die Verschleißrate k. Die Verschleißbilder dazu sind in Abbildung 56 dargestellt. Auf der Kugel sind deutliche Anzeichen abrasiven Verschleißes und Ausplatzungen erkennbar. Die Verschleißtiefe auf der Kugel war mit 15,6 µm deutlich größer als auf der Probe, auf der lediglich 100 nm gemessen wurden. Auf der Probe weisen Spurrillen auf die Wechselwirkung zwischen Kugel und Probe hin, die wie schon in zuvor beschriebenen Vergleichen darauf zurückzuführen sein könnten, dass Ausplatzungen auf der Kugel sich als Debris ansammelt und durch die Drehbewegung der Probe in deren Oberfläche eingedrückt wird.





**Abbildung 56 Unbeschichtete Kugel (links) nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (rechts) bei 1 N Last, je 2000 x vergrößert.**

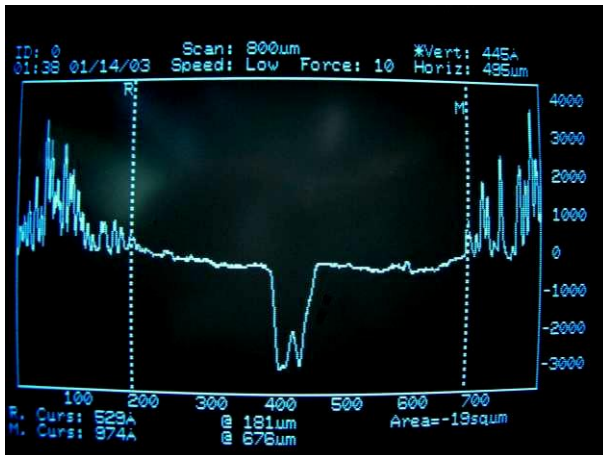
Da die Verschleißraten der Kugel bei 1 und 10 N Last stark voneinander abweichen, sind nachfolgend deren Verschleißbilder bei 10 N Last abgebildet.



**Abbildung 57 Unbeschichtete Kugel nach Tribometertest gegen beschichtete Probe bei 10 N Last, links 500 x, rechts 2000 x vergrößert.**

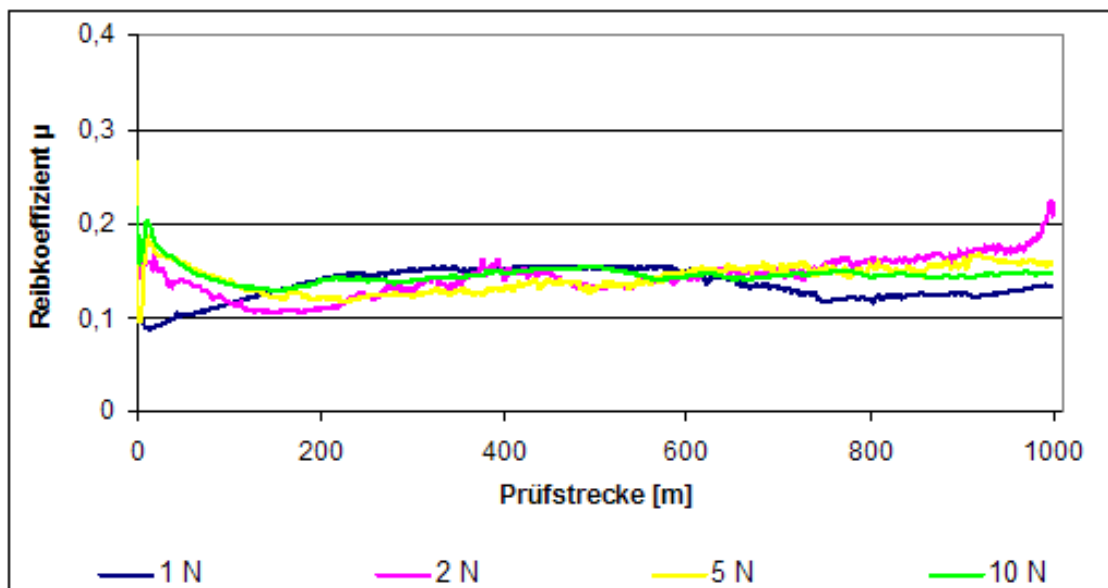
Die Verschleißspur auf der Probe ist rillig und es traten Materialanhäufungen im Randbereich auf, die vermutlich durch die Rotation der Probe dorthin verschoben wurden. Dies wird auch durch das nachfolgend dargestellte Bild des Oberflächenprofils der Spur deutlich. Die Kugel zeigt vor allem im mittleren Bereich Auffälligkeiten. Dieser helle Bereich scheint topographisch höher zu liegen als die umliegenden Bereiche und die tiefen Furchen in der Mitte der Verschleißspur auf der Probe verursacht zu haben (Abbildung 58). Die Breite des Streifens stimmt mit ca. 60 µm mit dem Graben auf der Probe überein. Es zeigen sich weiterhin flächige

Ausplatzungen und Rillen auf der gesamten Verschleißfläche der Kugel. In den Randbereichen liefern die dunklen Färbungen und raue Textur Hinweise auf mögliche Oxidationsvorgänge.



**Abbildung 58** Spurprofil zu beschichteter Probe nach Tribometertest gegen unbeschichtete Kugel und 10 N Last.

Die Reibkoeffizientenverläufe beim Reibkontakt einer beschichteten Kugel gegen eine beschichtete Probe sind in Abbildung 59 dargestellt.

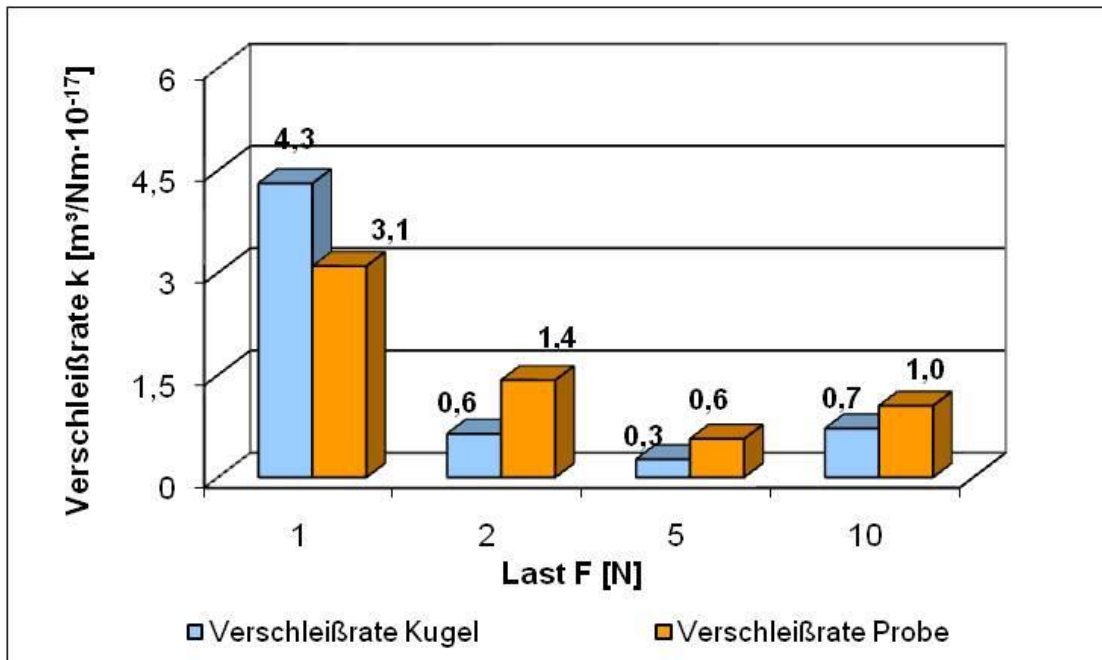


**Abbildung 59** Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit der Last bei beschichteter Kugel gegen beschichtete Probe.

Im Falle einer Kugelbeschichtung kann im Vergleich zur unbeschichteten Kugel der Reibkoeffizient deutlich um den Wert  $\Delta\mu = 0,04$  bei 1 N, um  $\Delta\mu = 0,13$  bei 2 N und um jeweils



$\Delta\mu = 0,08$  bei 5 und 10 N Last gesenkt werden (Tabelle 11). Außerdem verlaufen die Reibkoeffizienten deutlich gleichmäßiger über die gesamte Prüfstrecke. Bei Beschichtung von Kugel und Probe fällt die charakteristische Einlaufphase zu Beginn des Versuchs deutlich schwächer und kürzer aus als bei unbeschichteter Kugel. Der Grund dafür liegt höchstwahrscheinlich in der ta-C Beschichtung beider Reibpartner, die zur Ausbildung einer Zwischenschicht anderer Zusammensetzung führt als beim Reibkontakt gegen Stahl [48, S. 112]. Es ist anzunehmen, dass die höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen, die durch die ta-C Beschichtung beider Reibpartner vorliegt, zur Ausbildung einer graphitischen Zwischenschicht führt, die eine schmierende Wirkung ausübt und die deutliche Senkung von  $\mu$  und der Verschleißrate der Kugel zur Folge hat. Durch höhere Lasten wird die Ausbildung dieser Zwischenschicht vorangetrieben [48, S. 112]. Chemische Analysen der Oberflächenzusammensetzung von Kugel und Proben müssten erfolgen, um dies aufzuklären.

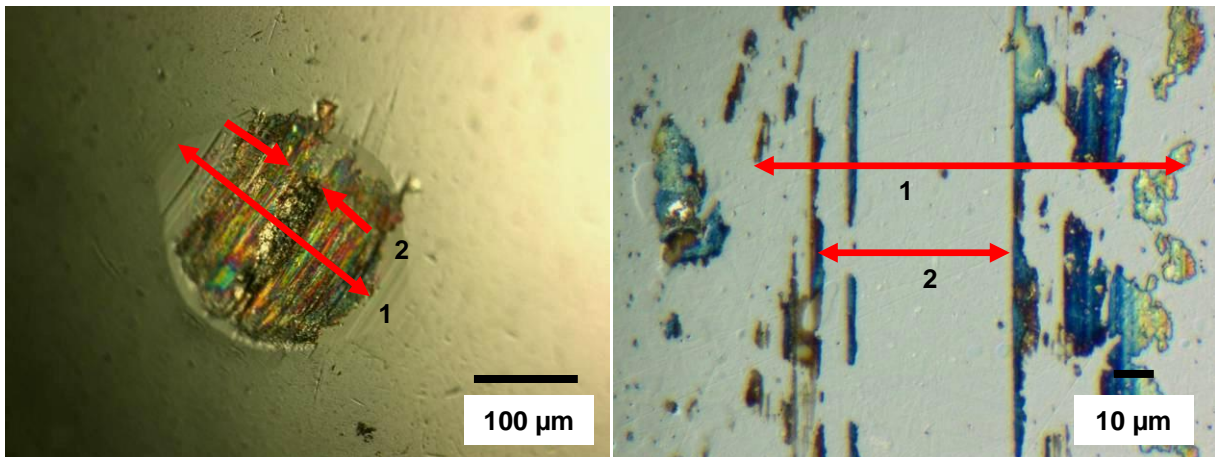


**Abbildung 60 Verschleißrate in Abhängigkeit der Last bei Verwendung einer beschichteten Kugel.**

Bei Beschichtung der Kugel konnte deren Verschleißrate im Vergleich zur unbeschichteten Kugel um das fast 60 fache bei 1 N Last gesenkt werden. Es kommt also nicht zu einer Umverteilung der Verschleißraten auf den Gegenkörper, sondern es tritt im Vergleich insgesamt weniger Verschleiß bei Beschichtung der Kugel auf. Die Verschleißraten von Kugel und Probe liegen bei Beschichtung beider Reibpartner in einem ähnlichen Bereich. Bei 2 N weist die Kugel sogar rund 100 x weniger, bei 5 N 160 x weniger Verschleiß mit Beschichtung auf als ohne.

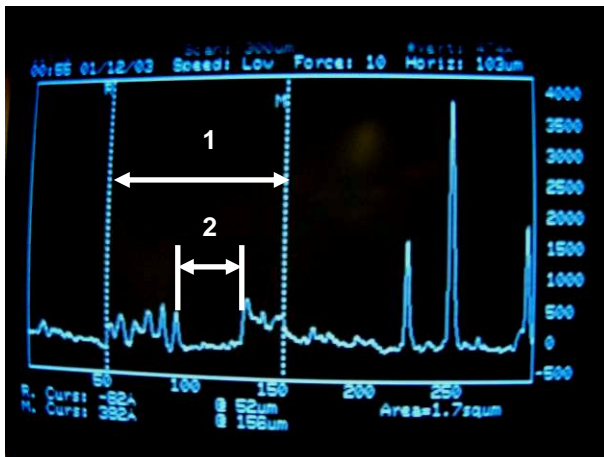
Auch die Probe zeigt bei beschichteter Kugel und 1, 2, 5 und 10 N Last zwischen 10 – 20 x weniger Verschleiß als ohne Beschichtung der Kugel. Die Verschleißraten sinken unabhängig von der Kugelbeschichtung hin zu höheren Lasten. Dabei scheint die Schicht das Ausmaß der Verschleißrate  $k$  zu beeinflussen. Die Abtragstiefen der Probe betragen etwa 10 bis 15 % der Werte der beschichteten Kugel. Bei der Kugel ist keine tendenzielle Aussage möglich, wie sich die Abtragstiefen in Abhängigkeit der Last verändern. Die Werte schwanken zwischen  $2,1\text{ }\mu\text{m}$  bei 1 N Last und  $2,7\text{ }\mu\text{m}$  bei 10 N Last. Die Tiefen für 2 und 5 N ordnen sich zwischen diesen Werten ein. Die Probe hingegen zeigt abnehmende Abtragstiefen mit steigenden Lasten. So wurde bei 1 N Last rund  $300\text{ nm}$  Verschleißtiefe gemessen, bei 10 N Last  $160\text{ nm}$ .

Aufgrund der im Vergleich zu 1, 2 und 5 N hohen Verschleißraten beider beschichteter Reibpartner bei 1 N Last sind deren Verschleißbilder nachfolgend abgebildet.



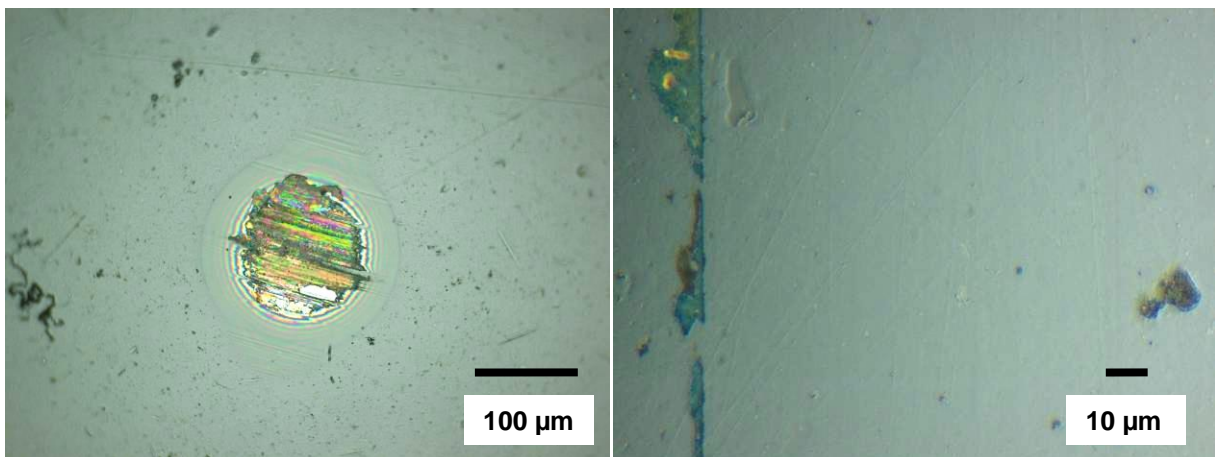
**Abbildung 61 Verschleißbilder von beschichteter Kugel (links, 500 x vergrößert) und beschichteter Probe (rechts, 2000 x vergrößert) nach 1000 m Prüfstrecke und 1 N Last.**

Das abgetragene Kugelsegment in Abbildung 61 (links) zeigt vor allem im mittleren Bereich Ausbrüche. Deren Breite ist durch die Pfeile gekennzeichnet. Auf der Probe rechts ist die Verschleißspur 2000 x vergrößert dargestellt. Es fällt auf, dass die Breite der mit '2' gekennzeichneten Spur auf der Probe mit der Breite der Ausbrüche auf der Kugel im linken Bild übereinstimmt. Die Zahl '1' auf der Probe in Abbildung 61 (rechts) kennzeichnet die gesamte Breite der Verschleißspur, deren Wert wiederum mit dem Verschleißdurchmesser auf der Kugel (links) übereinstimmt. Diese Kennzeichnung der zwei Verschleißspuren wurde analog im Spurprofil der Probe vorgenommen (Abbildung 62). Auf der Probe sind Abplatzungen links und rechts neben der Spur erkennbar. Die blaue Färbung könnte auf Schichtdelaminationen an diesen Stellen hinweisen. Dies müsste anhand einer EDX-Analyse näher untersucht werden.



**Abbildung 62 Oberflächenprofil der beschichteten Probe nach Reibkontakt gegen beschichtete Kugel bei 1 N Last.**

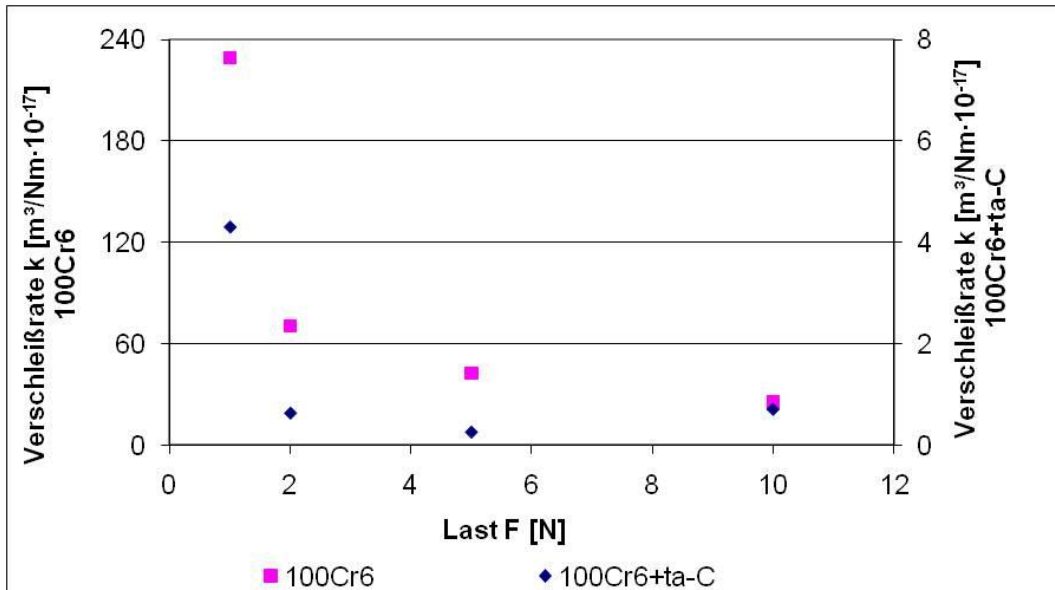
Der Verschleißdurchmesser auf der Probe bei 5 N Last ist kleiner als bei 1 N Last. Auch die Abplatzungen am Spurrand auf der Probe in Abbildung 63 (rechts) treten insgesamt seltener auf als bei 1 N Last.



**Abbildung 63 Beschichtete Kugel (links, 500 x vergrößert) nach Tribometertest gegen beschichtete Probe (rechts, 2000 x vergrößert) und 5 N Last.**

Der Vergleich der Verschleißraten  $k$  von unbeschichteter und beschichteter Kugel ergibt abnehmende Werte für  $k$  zu höheren Lasten. Als klarer Unterschied wird jedoch deutlich, dass die Werte für  $k$  bei ta-C unbeschichteter Kugel deutlich stärker zurückgehen als dies bei beschichteter Kugel der Fall ist (Abbildung 64). Auch hier muss kritisch angemerkt werden, dass Stellen im Randbereich der ta-C Schicht auf der Kugel möglicherweise den Verschleiß erhöhen, dieses Risiko besteht in allen betrachteten Tribometertests, in denen eine beschichtete Kugel als Reibpartner eingesetzt wurde. Als weiteres Ergebnis scheint die Verschleißtiefe auf der

Probe beim Reibkontakt gegen eine unbeschichtete Kugel mit steigenden Lasten größer zu werden, während bei Beschichtung beider Reibpartner die Verschleißtiefe auf der Probe abnimmt.



**Abbildung 64 Verlauf der Verschleißraten von unbeschichteter und beschichteter Kugel in Abhängigkeit der Last F.**

Die gemessene Verschleißsenkung für die Proben und Kugeln könnte auf die mit zunehmenden Lasten beschleunigte Ausbildung einer graphithaltigen Zwischenschicht zurückgeführt werden. Weitere Versuche zur Lastabhängigkeit des Verschleißes und chemische Analysen der Reibpartner sind geplant.

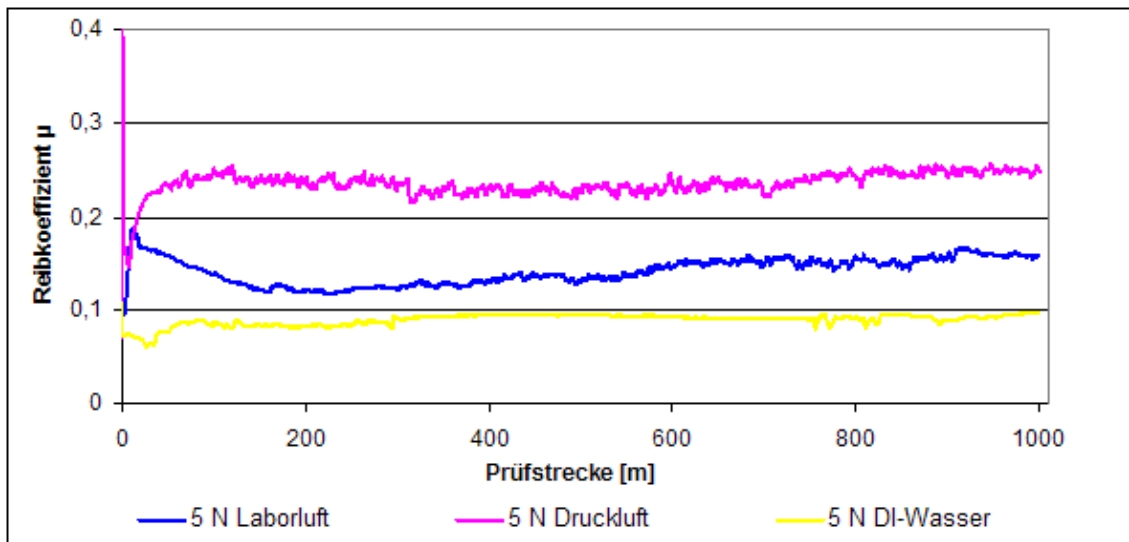
### 3.1.5 Einfluss des Umgebungsmediums

Der folgende Abschnitt untersucht den Einfluss verschiedener Umgebungsmedien auf den Reibkoeffizientenverlauf und die Verschleißrate von 2 µm ta-C beschichteten Stahlproben und 1,5 µm ta-C beschichteten Kugeln bei 5 und 10 N Last. Die Versuche wurden an verschiedenen Proben mit gleicher Schichtdicke durchgeführt. Für den Wiederholversuch auf weiteren Proben wurden identische Radien verwendet. Diese wurden wie folgt gewählt:

**Tabelle 13 Verwendete Radien.**

Radius [mm]	Last und Medium	Radius [mm]	Last und Medium
1,8	5 N Druckluft	9,0	5 N DI-Wasser
4,0	5 N Laborluft	10,0	10 N DI-Wasser
7,0	10 N Laborluft	12,0	10 N Öl
8,0	10 N Druckluft		

Als Öl wurde ein Dieselmotorenöl der Firma Castrol verwendet. Pro Versuch wurden 13 ml DI-Wasser und 20 ml Öl dosiert. Dabei befand sich bei Verwendung von DI-Wasser und Öl die Kontaktzone Kugel-Probe während der gesamten Messung unter einem dauerhaften Schmierfilm. Die Messungen fanden bei Temperaturen zwischen 22 und 28 °C statt. Die relative Luftfeuchtigkeit lag bei Werten zwischen 4 % bei den Versuchen mit Druckluft und 75 % bei der Verwendung von DI-Wasser. Die Durchschnittswerte von Laborluft liegen im Bereich von 40 – 60 %.



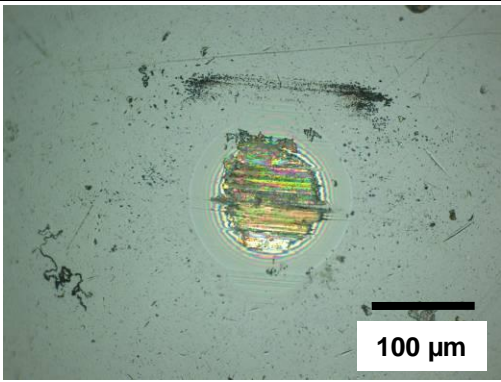
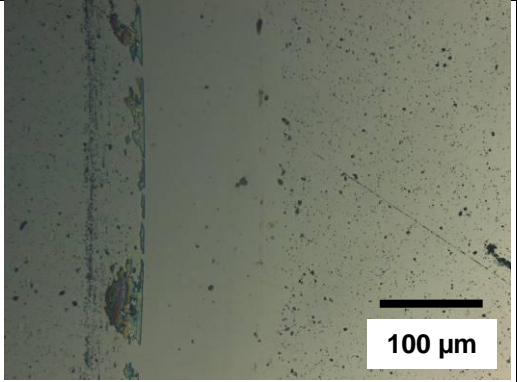
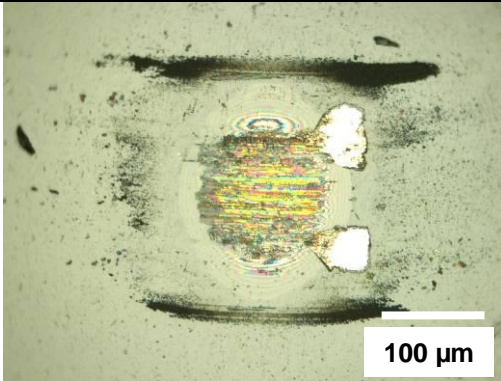
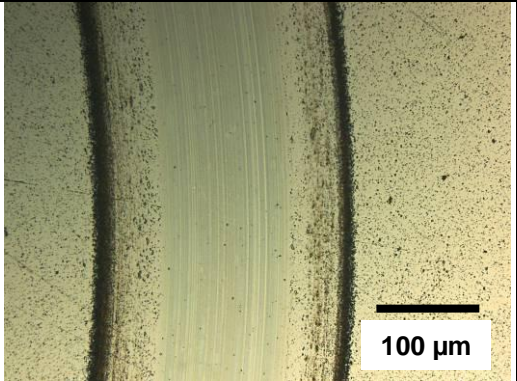
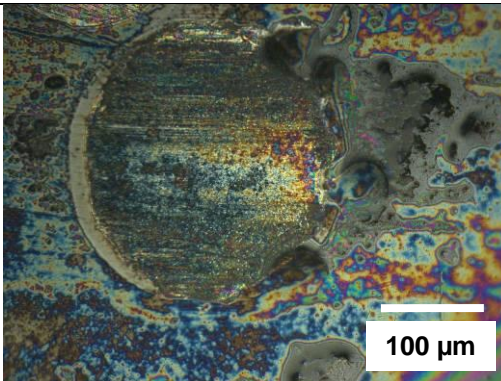
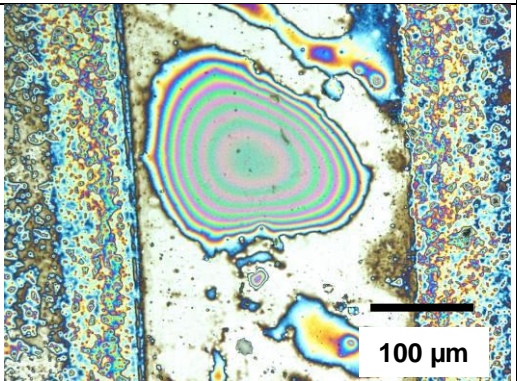
**Abbildung 65 Reibkoeffizientenverläufe bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten, DI-Wasser und 5 N Last.**

Abbildung 65 zeigt die Reibkoeffizientenverläufe beim tribologischen Kontakt ta-C gegen ta-C bei Laborluft, Druckluft und DI-Wasser bei 5 N Last. Bei 5 N und dem Medium Öl konnte aufgrund der erwarteten sehr guten Schmiereigenschaften des Öls keine Aussagekräftigen Verschleißkennwerte ermittelt werden. Der Verschleiß war so gering, dass er mit den vorhandenen Messmethoden nicht ermittelt werden konnte. Deshalb wurde diese Messung nicht



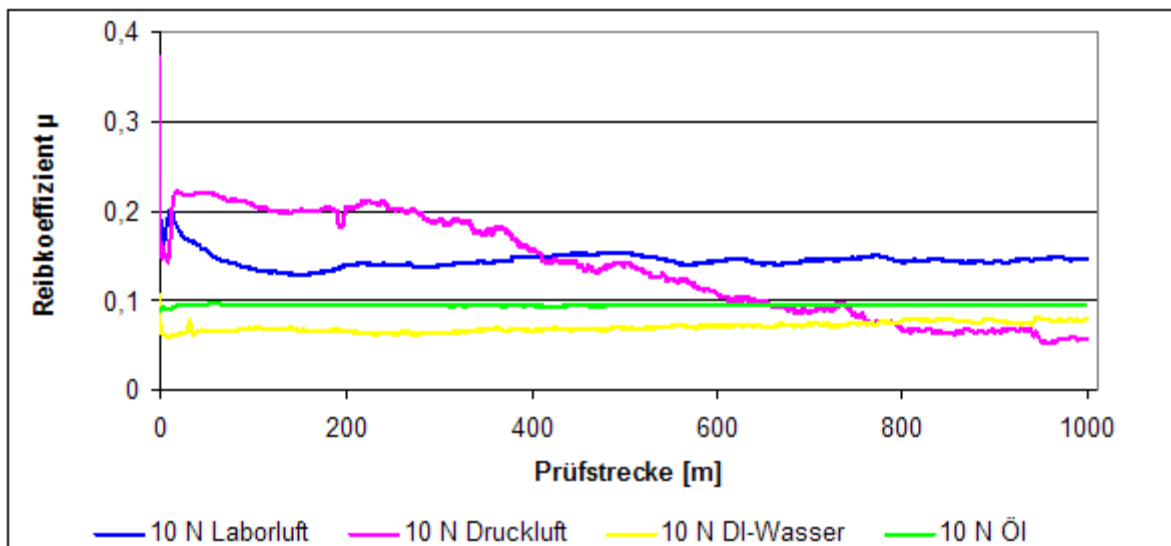
mit in Abbildung 65 dargestellt. Die Reibkoeffizientenverläufe bei Laborluft und Druckluft zeigen eine Einlaufphase in den ersten 100 m, in denen der Reibkoeffizient stark um bis zu  $\Delta\mu = 0,1$  schwankt. Im weiteren Verlauf pegelt sich  $\mu$  auf einen ungefähr gleich bleibenden Wert. Der Endwert für  $\mu$  nach 1000 m und 5 N Last ist in Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14 Endwerte von  $\mu$  und Verschleißbilder beider Reibpartner bei 5 N Last.**

Medium	$\mu$	Verschleißbild Kugel 500 x vergrößert	Verschleißbild Probe 500 x vergrößert
5 N Laborluft	0,16		
5 N Druckluft	0,25		
5 N DI-Wasser	0,10		

Bei 10 N Druckluft ist nach ca. einem Drittel der Wegstrecke ein Absinken von  $\mu$  auf die Hälfte des Ausgangswertes erkennbar. Da sich die relative Luftfeuchtigkeit im Versuchsverlauf verringert hat, ist dieser Effekt auf eine andere Ursache zurückzuführen. Bei 10 N Last konnte

zusätzlich die Schmierwirkung des Öls auf die Reibeigenschaften der ta-C beschichteten Partners untersucht werden.

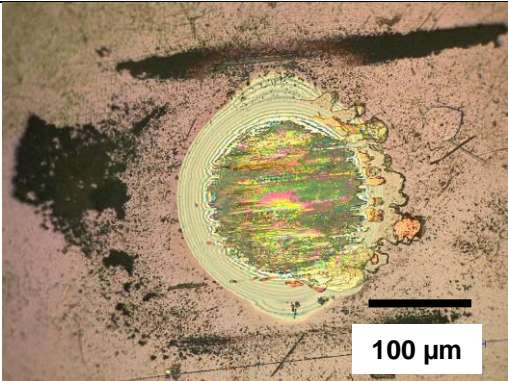
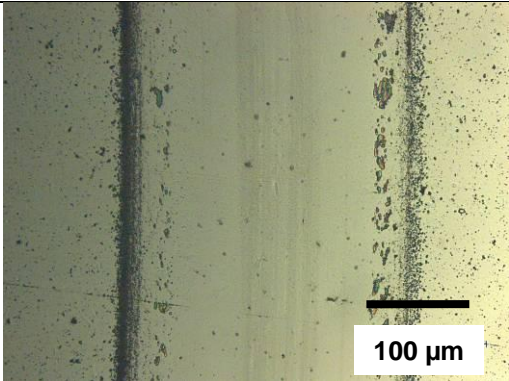
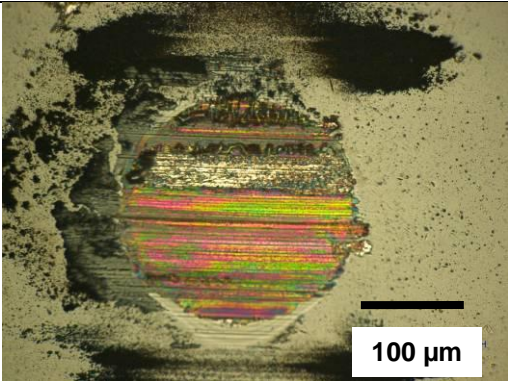
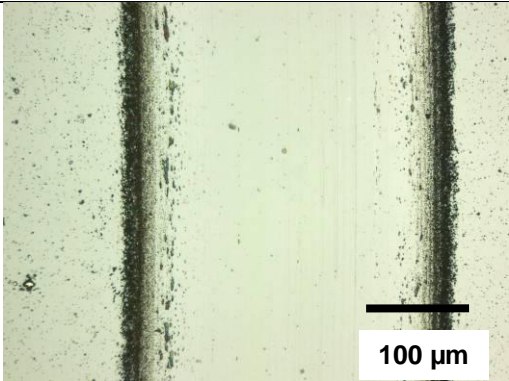
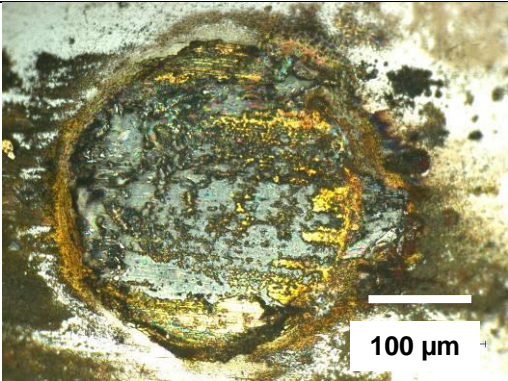
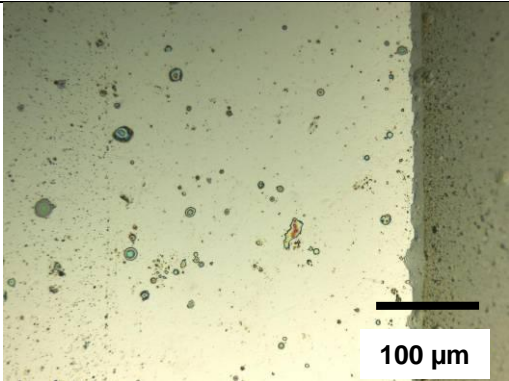
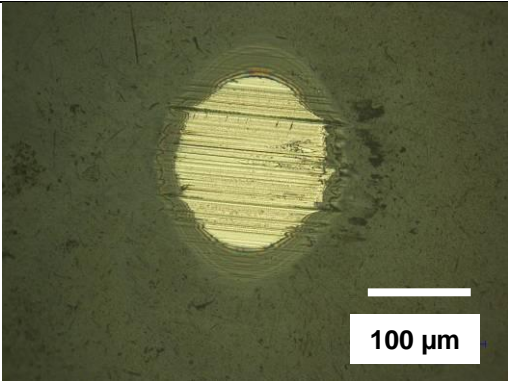
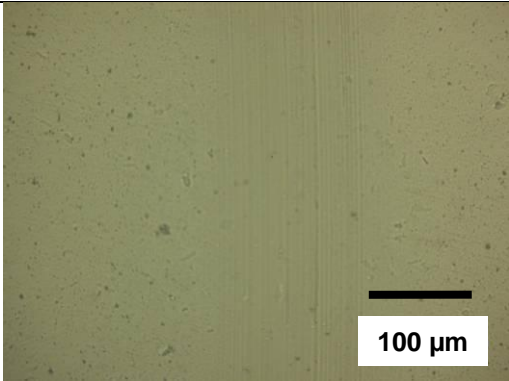


**Abbildung 66 Reibkoeffizientenverläufe in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium bei 10 N Last.**

Ta-C Schichten unter dem Einfluss von Schmiermitteln wie Öl und DI-Wasser zeigen konstant niedrige Reibkoeffizientenverläufe. Die Einlaufphasen bei allen untersuchten Medien sind bei 10 N mit Wegstrecken um ca. 20 m deutlich kürzer als bei 5 N, bei denen die Einlaufphase zum Teil 100 m dauerte. Die Endwerte der Versuche mit unterschiedlichen Medien bei 10 N Last sind in Tabelle 15 aufgeführt. Es wurden mehrere Messungen mit Öl auf 2  $\mu\text{m}$  ta-C beschichteten Proben durchgeführt. Dabei kam es zu hohen Schwankungen in den Verschleißraten und Reibkoeffizientenverläufen (Abbildung 67). Dies könnte mit den unterschiedlichen Werten für die relative Luftfeuchtigkeit im Rezipienten bei den verschiedenen Messungen zusammenhängen. Die Durchschnittswerte für drei ausgewählte Messungen betrugen bei Messung 1 45 %, bei Messung 2 40 % und bei Messung 3 35 %. Diese Schwankungen sind ungewöhnlich und könnten damit erklärt werden, dass die Versuchskammer bei Messung 1 noch einen hohen Gehalt an relativer Luftfeuchtigkeit durch Versuche mit DI-Wasser aufwies, die vorher durchgeführt wurden. Eine derart hohe Luftfeuchtigkeit begünstigt niedrige Reibkoeffizienten, wie sie bei Messung 1 auch aufgetreten sind. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten wäre der Fehlereinfluss durch eine unterschiedliche Schichtdicke auf der Kugel zu nennen. Anhand Abbildung 68 wird jedoch auch die Abhängigkeit der Reibeigenschaften von ta-C vom Gehalt an relativer Luftfeuchtigkeit deutlich.



**Tabelle 15 Endwerte von  $\mu$  und Verschleißbilder beider Reibpartner bei 10 N Last.**

Medium	$\mu$	Verschleißbild Kugel 500 x vergrößert	Verschleißbild Probe 500 x vergrößert
10 N Laborluft	0,15		
10 N Druckluft	0,06		
10 N DI-Wasser	0,08		
10 N Öl	0,09		



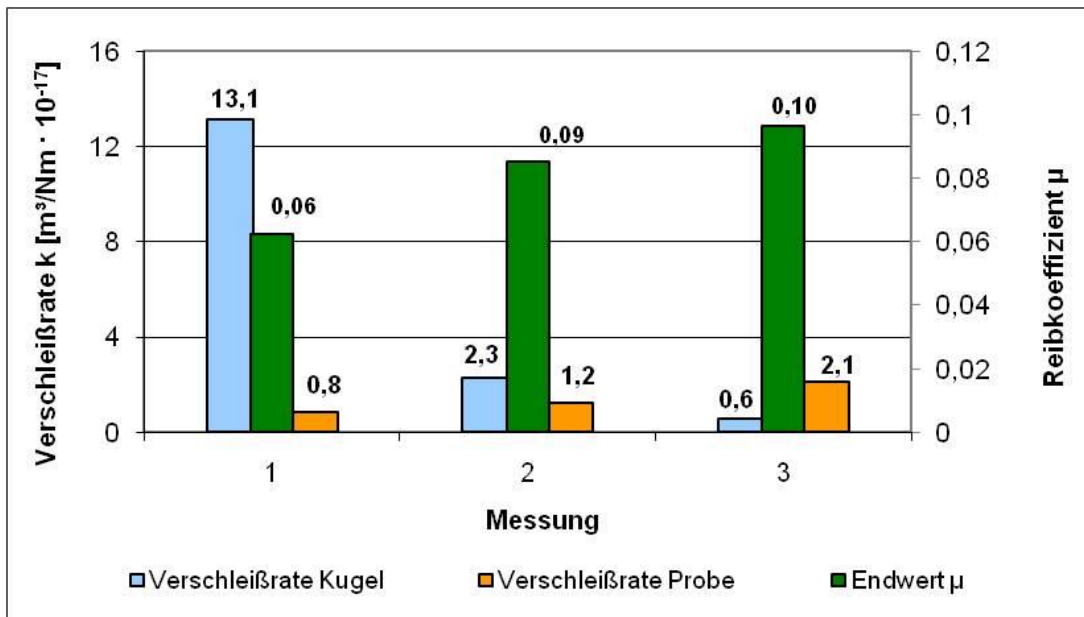


Abbildung 67 Messergebnisse der Tribometertests mit Öl auf zwei Proben mit 2  $\mu\text{m}$  ta-C Beschichtung.

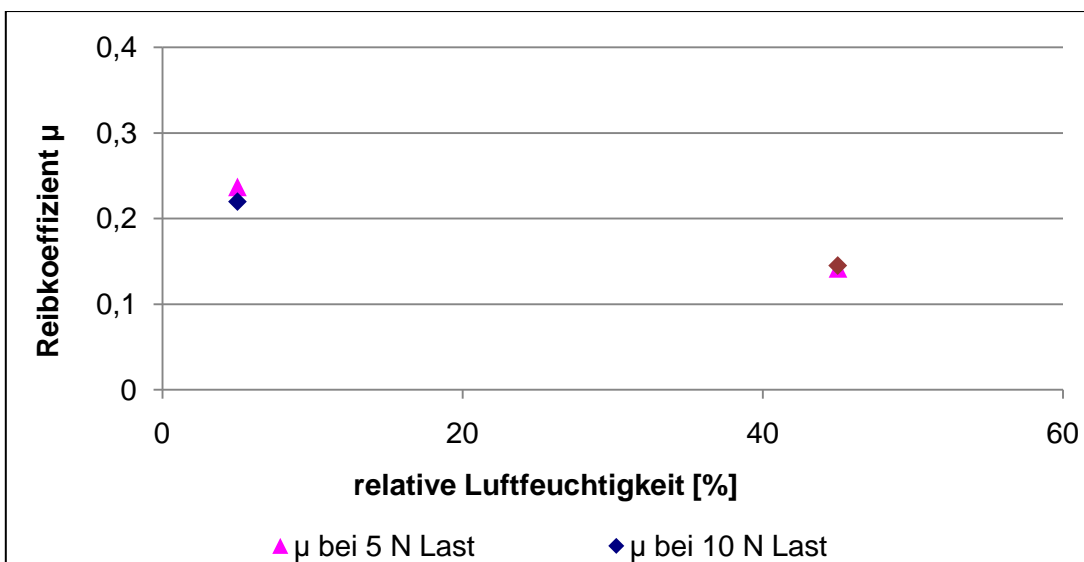
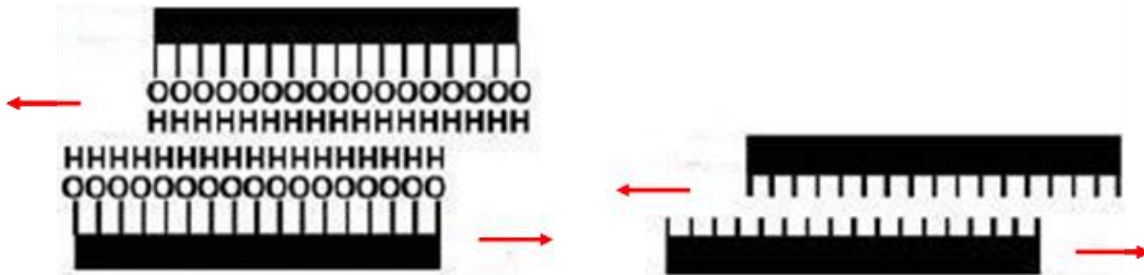


Abbildung 68 Abhängigkeit von  $\mu$  von der Luftfeuchtigkeit bei ta-C beschichteten Reibpartnern.

Die Vorgänge in den Einlaufphasen zu Beginn der Reibwertaufzeichnung wurden bereits im Abschnitt 3.1.2 näher beschrieben und laufen bei diesen Reibpaarungen ähnlich ab. Einen weiteren Einfluss auf die Länge der Einlaufphase hat das Umgebungsmedium. Die Abhängigkeit des Reibkoeffizienten für ta-C vom Gehalt an relativer Luftfeuchtigkeit ist in Abbildung 68 am Beispiel von Druckluft (5 % relative Luftfeuchtigkeit) und Laborluft (45 % relative Luftfeuchtigkeit) verdeutlicht. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden. Je höher der  $\text{sp}^3$ -Gehalt

des ta-C, desto mehr  $\sigma$ -Bindungen befinden sich an der Oberfläche, die kovalente Bindungen mit Wassermolekülen aus der Luft eingehen können. Bei geringer Konzentration von Wassermolekülen in der Luft, wie es bei Druckluftatmosphäre der Fall ist, bleiben die  $\sigma$ -Bindungen an der Oberfläche der Reibpartner ungesättigt (Abbildung 69).

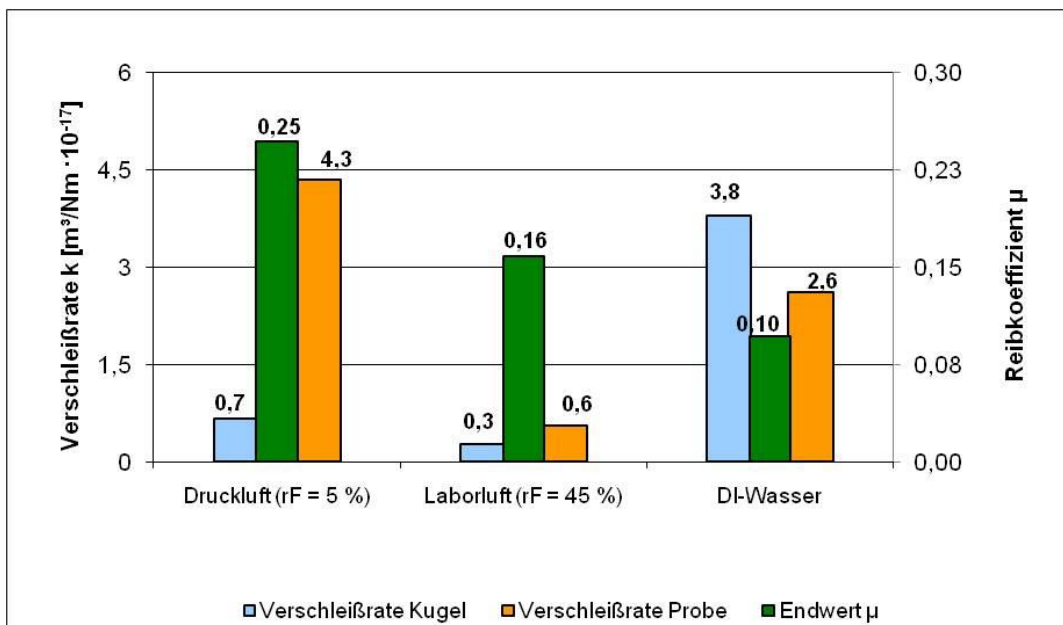


**Abbildung 69 Sättigung der Kohlenstoffatome an der Oberfläche der Reibpartner unter hoher Luftfeuchtigkeit (links) und fehlende Sättigung unter Druckluft (rechts) [43, S. 14].**

Die bei hoher Luftfeuchtigkeit aneinander liegenden OH-Gruppen zwischen beiden Reibpartnern üben keinerlei Wechselwirkung zueinander aus, verhindern aber gleichzeitig den direkten Kontakt beider Partner und damit hohe Reibungseffekte. Unter Druckluft liegt nur eine sehr geringe Anzahl an OH-Gruppen vor, die nicht ausreicht, um die Oberflächenatome abzusättigen. Der direkte Kontakt der Kohlenstoffatome beider Reibflächen könnte die starke Wechselwirkung und hohen Reibkoeffizienten bei Druckluft erklären.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Reibeigenschaften der ta-C Schichten durch den Einsatz eines Schmiermittels verbessert werden. Dies führt zu einer Änderung des Reibungszustands von Trocken- zu Flüssigreibung. Der unmittelbare Kontakt der Reibflächen wird durch den Flüssigkeitsfilm verhindert und damit auch direkte tribologische Wechselwirkungen, wie zum Beispiel adhäsive Kontakte unbesetzter  $\sigma$ -Bindungen an den Oberflächen der Reibpartner. Obwohl die Viskosität des Dieselmotorenöls deutlich höher als die von Wasser ist, liegen beide Reibkoeffizientenwerte in einem ähnlichen niedrigen Bereich. Dies liegt vermutlich an der guten Benetzung beider Flüssigkeiten auf den ta-C Schichten, was zu einer Verbesserung des Schmierprozesses beiträgt. Ta-C Schichten weisen in Bezug auf DI-Wasser auf hydrophiles, bei Öl sogar auf superhydrophiles Benetzungsverhalten, d.h. Kontaktwinkel kleiner als  $45^\circ$ , hin. Dies wurde in vorher durchgeführten Benetzungstests gemessen. Der Ölfilm auf der Probe wurde selbst durch das Herausnehmen der Probe aus dem Ölbad nicht unterbrochen. Nachfolgend werden die Messwerte der Verschleißraten bei 5 und 10 N Last bei den verschiedenen Medien dargestellt. Bei Laborluft weist die Probe bei 5 N Last mit  $k = 0,56 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  rund doppelt so viel, bei 10 N mit  $k_{\text{Probe}} = 1,05 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  im Vergleich

zu  $k_{\text{Kugel}} = 0,71 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  rund ein Drittel mehr Verschleiß auf als die Kugel. Beide Reibpartner neigen zu höheren Verschleißraten bei steigenden Lasten, wobei die Probe rund doppelt so viel Verschleiß bei Verdopplung der Last zeigt, die Kugel sogar dreimal so hohe Werte. Der Reibkoeffizient bleibt bei beiden Lasten mit Werten von  $\mu = 0,148$  bzw.  $\mu = 0,158$  annähernd gleich. Ein möglicher Grund für den Anstieg könnte sein, dass die höhere Krafteinwirkung auf insgesamt mehr lokale Kontakte verteilt wird, die miteinander in Wechselwirkung treten und dadurch insgesamt mehr Material abgetragen wird, was anhand der Verschleißbilder deutlich wird (Tabelle 14 und 15). Entgegengesetzt verhält es sich beim Medium Druckluft. Zu höheren Lasten erhöht die Kugel ihre Verschleißrate. Die Werte steigen bei der Kugel um etwa  $0,2 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  von 0,66 auf  $0,85 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ . Die Probe hingegen zeigt bei 10 N Last mit  $k = 2,86 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  statt bei 5 N  $k = 4,34 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  etwa 1,5 x geringere Werte. Im Vergleich zum Versuch mit Laborluft weisen sowohl Kugel als auch Probe jedoch zwei- bis dreimal so hohe Verschleißraten auf. Der Reibkoeffizient geht jedoch bei höheren Lasten deutlich zurück. Der Unterschied beträgt  $\Delta\mu = 0,19$ . Es wurde bereits erwähnt, dass diese Entwicklung ungewöhnlich ist, da sich an den Umgebungseinflussgrößen während des Versuchs nichts geändert hat. Die Verschleißbilder in Tabelle 14 zeigen, dass bei niedrigen Lasten bei Laborluft und Druckluft weniger Verschleiß an der Kugel gemessen wurde als bei 10 N. Dies ist u.a. an den unterschiedlich großen Verschleißdurchmessern auf der Kugel in den entsprechenden Spalten der Tabelle 14 und Tabelle 15 zu sehen.

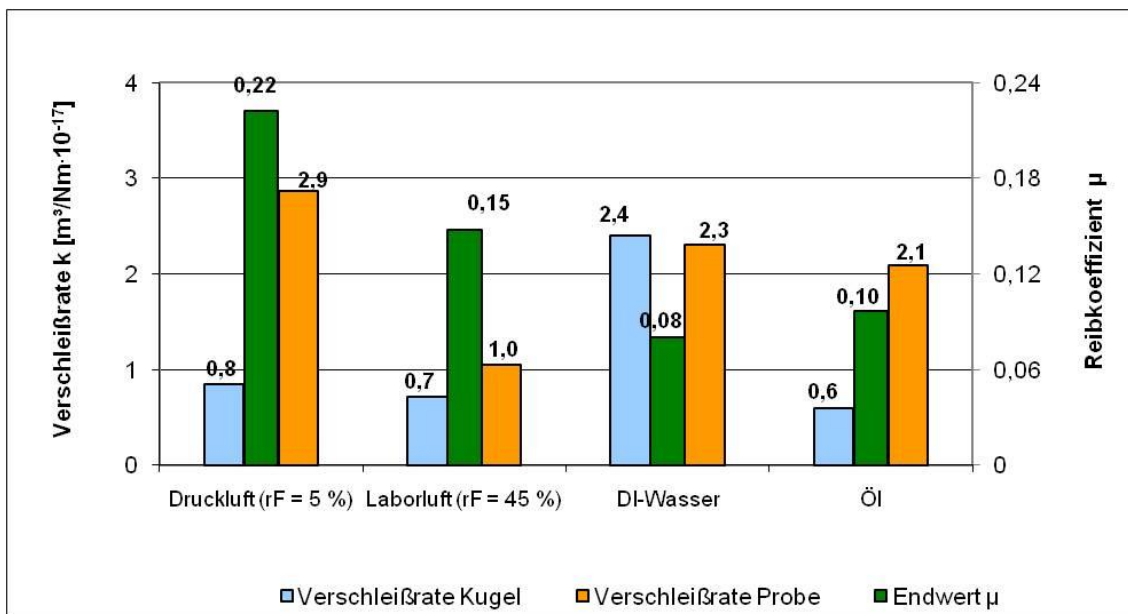


**Abbildung 70 Verschleißrate von Kugel und Probe sowie der Reibwert  $\mu$  bei unterschiedlichen Medien und 5 N Last.**

Bei Druckluft und Laborluft weisen die Kugeln bei 10 N Last Ausplatzungen als mögliches Anzeichen adhäsiven Verschleißes auf. Die größeren Verschleißraten beider Reibpartner bei Druckluft im Vergleich zu Laborluft zeigen an, dass dort ein größerer Materialabtrag stattgefunden hat (Tabelle 15). Bei Druckluft bildet sich aufgrund des zu geringen Wassergehalts in der Luft keine Zwischenschicht aus OH-Gruppen aus. Das Fortschreiten tribochemischer Reaktionen bei adhäsiven Wechselwirkungen und infolge dessen Ausplatzungen wird folglich nicht gebremst. Die Reibkoeffizientenwerte bei Laborluft sind ebenfalls niedriger als an Druckluft.

Bei DI-Wasser ändert sich die Verschleißrate der Probe zu höheren Lasten kaum. Bei der Kugel reduziert sich die Verschleißrate um das 1,5 fache auf  $k = 2,41 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ . Bei Öl weist die Probe nach 10 N Last ähnlich hohe Verschleißraten mit  $k = 2,10 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  auf, die der Kugel ist jedoch mit  $k = 0,59 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  deutlich geringer.

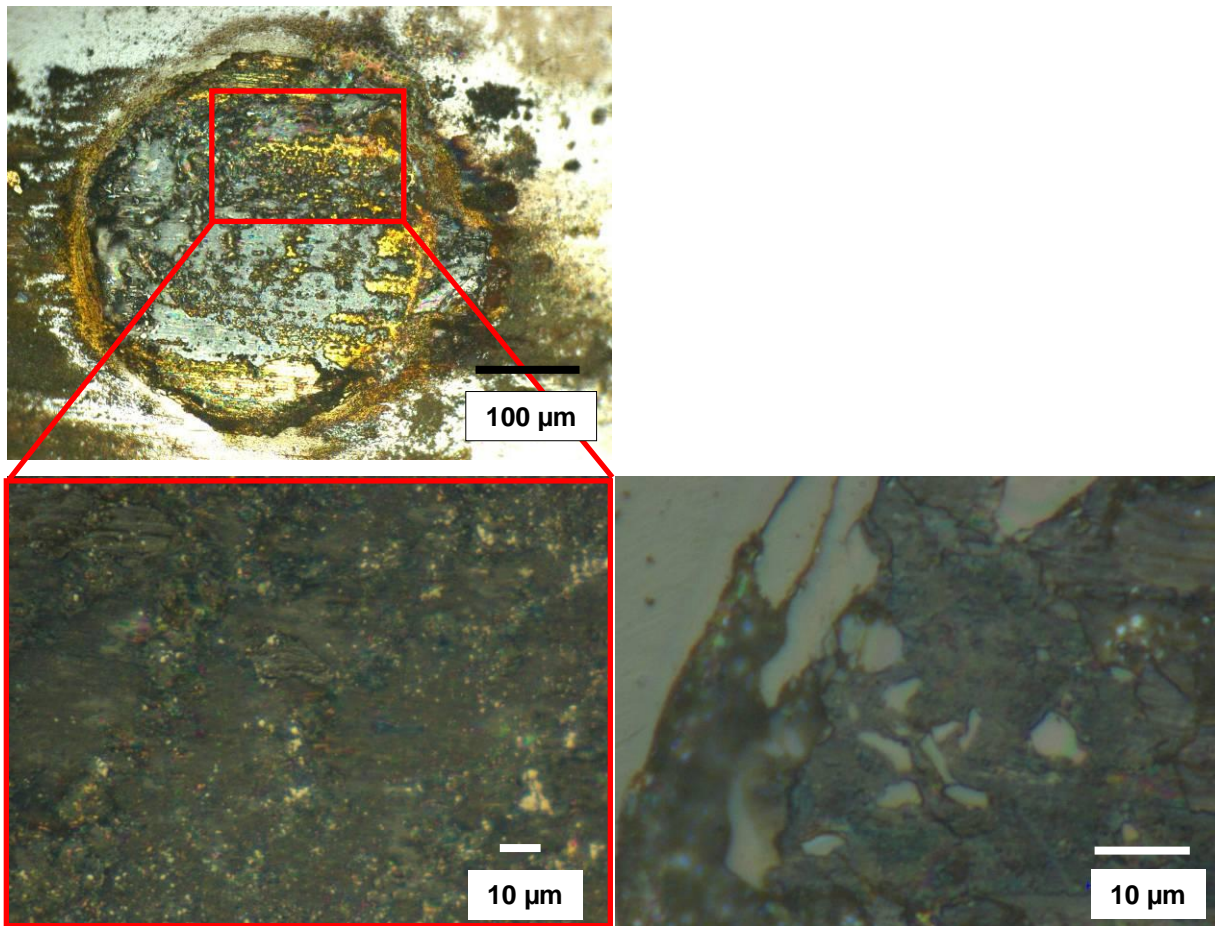
Im folgenden Diagramm sind die Verschleißraten von Kugel und Probe bei allen Medien und 10 N Last sowie die dazugehörigen Reibkoeffizientenwerte zusammengefasst gegenübergestellt.



**Abbildung 71 Gegenüberstellung der Verschleißraten von Kugel und Probe sowie  $\mu$  bei unterschiedlichen Medien und 10 N Last.**

Auffällig sind die trotz des Einsatzes verschiedener Schmiermittel hohen Verschleißraten mindestens eines Partners. Die Schmierung hat aufgrund der hydrophilen Benetzung des DI-

Wassers und Öls bereits zu einer Senkung des Reibkoeffizienten im Vergleich zu Laborluft geführt. Bei Luft fällt der Materialabtrag vergleichsweise am geringsten aus. Mögliche Ursache für dieses Verhalten ist, die Reaktion der Oberflächenatome der ta-C Schicht mit den Wassermolekülen, die dies verhindert. Bei Druckluft ist der hohe Verschleiß der Probe mit höheren Reibkoeffizienten verbunden und wurde bereits erklärt. Es wurde jedoch schon an anderer Stelle beobachtet, dass vor allem bei Öl und Wasser niedrige Reibkoeffizienten mit hohen Verschleißraten einhergehen [49, S. 121]. Durch die tribologische Wechselwirkung zwischen beiden Reibpartnern kommt es zur Materialdissipation. Angesammeltes Debris kann zur Ausbildung eines Schmierfilms zwischen beiden Partnern führen, der deren direkten Kontakt verhindert. Trotz eines zunächst höheren Materialabtrags kann es infolge dieser Zwischenschicht zu einer Senkung des Reibkoeffizienten kommen, wie die Versuche mit DI-Wasser und Öl zeigen. Es wird angenommen, dass das flüssige Umgebungsmedium die Adhäsionsvorgänge des abgetragenen Materials beeinflusst und die Anlagerung von Transfermaterial an die Oberflächen der Reibpartner einschränkt. Da diese Transferschicht die Reibpartner vor Verschleiß schützt, steigen die Verschleißraten, wenn diese Schicht nicht mehr vorhanden ist [49, S. 121]. Durch den Einsatz von DI-Wasser, das eine niedrigere Viskosität als Öl besitzt, kann der Film noch leichter weggespült werden, was mögliche Hinweise auf die höheren Verschleißraten bei DI-Wasser darstellt. Diese könnten auch durch die geringere Benetzbarkeit von DI-Wasser auf ta-C im Vergleich zu Öl begünstigt werden. Bei DI-Wasser kam es neben adhäsiven stofflichen Wechselwirkungen höchstwahrscheinlich auch zu tribochemischen Reaktionen. Die Oberflächen der Reibpartner, vor allem der Kugel, reagieren mit dem Umgebungsmedium [13, S. 127]. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte in Form abgetragenen Materials führen in Folge dessen zu den hohen Verschleißraten. Die hohen relativen Luftfeuchtigkeiten von über 70 % aufgrund der entstehenden Reibungswärme können die Reaktion beschleunigen. Die bei tribochemischen Reaktionen typischen Verschleißerscheinungen sind in Abbildung 72 dargestellt.

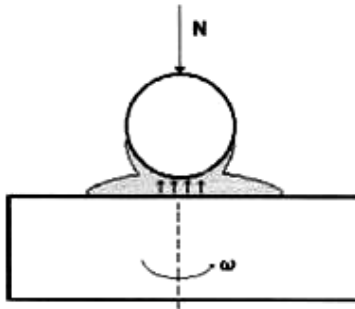


**Abbildung 72 Tribochemische Reaktion (links) und Adhäsion (rechts) auf beschichteter Kugel bei 10 N Last, 2000 x bzw. 5000 x vergrößert.**

Der Grund, weshalb die tribochemischen Reaktionen nur auf der Kugel abliefen, könnten andere Oberflächeneigenschaften der Kugel sein. Aufgrund der Geometrie waren keine Benetzungstests auf dem Kugelmateriale möglich. Bei gleichen hydrophilen Benetzungseigenschaften von Kugel und Probe kommt es aufgrund der hohen Oberflächenenergie in Verbindung mit hohen Adhäsionskräften zwischen den Materialoberflächen und Wassermolekülen zu einem schnellen Verlaufen des Films, was zum vorzeitigen direkten Kontakt beider Reibpartner führt. Wenn die Kugel im Gegensatz zur Probe hydrophobes Benetzungsverhalten zeigt, dann hat der umgebende Flüssigkeitsfilm des DI-Wassers keine schmierende Wirkung auf die Kugel sondern wird ständig abgeführt, was ebenfalls zu dauerhaften Wechselwirkungen führt. Borruto et al. haben nachgewiesen, dass eine hydrophobe Probe im Kontakt mit einer hydrophilen Kugel die beste Schmierwirkung hervorruft. Entgegengesetzte Benetzungseigenschaften bewirken unterschiedliche Adhäsionsneigungen an



den Materialgrenzflächen. Das bedeutet, dass der Flüssigkeitsfilm von der hydrophoben Probenoberfläche abgestoßen und von der Kugeloberfläche angezogen wird. Dies führt zur Ausbildung eines Polsters, das den Kontakt beider Reibpartner verringert [50, S. 62]. Dieses Polster ist nachfolgend durch die Pfeile angedeutet.



**Abbildung 73** Ausbildung eines Schmierfilms zwischen hydrophober Probe und hydrophiler Kugel.

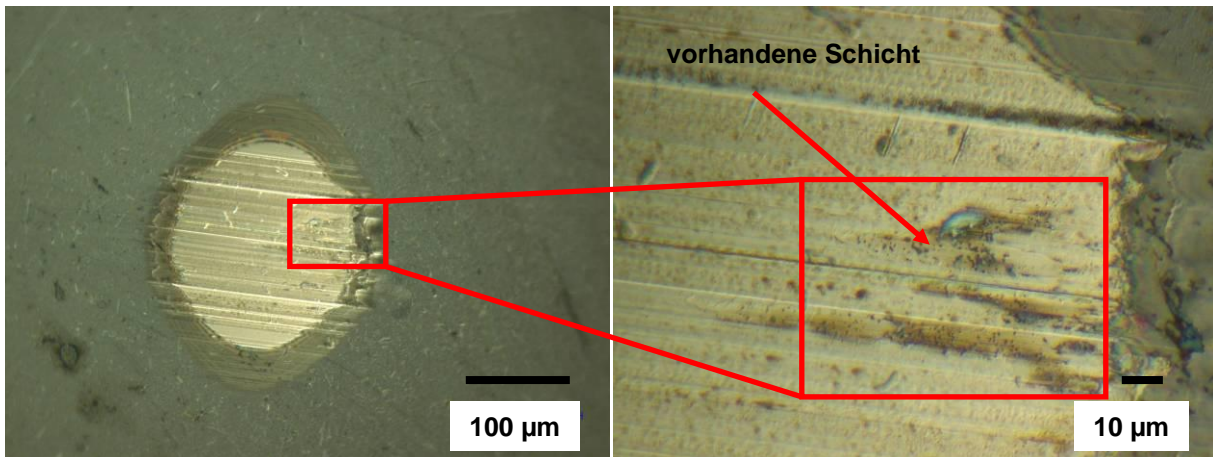
Die Verschleißrate der Probe ist mit Ausnahme von DI-Wasser in allen Medien größer als die der Kugel. Bei DI-Wasser liegen die Verschleißwerte von Kugel und Probe in einem ähnlich hohen Bereich. Dies könnte mit der insgesamt größeren beanspruchten Fläche auf der Probe zusammenhängen, die durch deren Kreisbewegung entsteht. Damit kommt es zu größerem flächigerem Materialabtrag als auf der Kugel, die nur punktuell belastet wird. Die Verschleißtiefen auf der Kugel sind jedoch deutlich größer als auf der Probe (Tabelle 16). Des Weiteren ist die Schichtdicke auf der beschichteten Kugelhalbfläche nicht gleichmäßig verteilt, sondern im Randbereich dünner. Solche Stellen sind schneller durchgerieben als dickere Bereiche und die Materialdissipation des darunter liegenden Stahls mit ca. 10 x geringerer Härte geht viel schneller voran, wenn die ta-C Schutzschicht durchgerieben wurde.

**Tabelle 16** Vergleich der Abtragstiefen von Probe und Kugel nach 1000 m.

Last und Medium	Abtragstiefe [ $\mu\text{m}$ ]	
	Probe	Kugel
5 N Druckluft	0,20	1,80
5 N Laborluft	0,14	1,18
5 N DI-Wasser	0,05	4,48
10 N Druckluft	0,08	3,00
10 N Laborluft	0,16	2,70
10 N DI-Wasser	0,08	5,00
10 N Öl	0,13	2,50



Bei 5 N Druckluft weist die Kugel eine Abtragstiefe von  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  auf. Damit ist die ta-C Schicht auf der Kugel vollständig abgetragen. Das Bild der Kugel bei 2000 x Vergrößerung bestätigt diesen Eindruck. Insgesamt wurden bei allen Medien die  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  starke ta-C Beschichtung abgetragen. Abbildung 74 zeigt beispielhaft die an wenigen Stellen noch erkennbare Beschichtung.



**Abbildung 74 Verschleißbild auf der Kugel beim Versuch mit Öl, 500 x und 2000 x vergrößert.**

Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Umgebungsmedien durchaus sehr große Auswirkungen auf den Verschleiß von Kugel und Probe haben. Die Reibung senkende Wirkung von Schmiermitteln im Kontakt mit ta-C kann bestätigt werden. Da die Untersuchungen mit Schmierstoffen erstmalig stattfanden, sind weitere Messungen durchzuführen, um mögliche Einflussgrößen für die aufgetretenen Schwankungen zu finden. Gegebenenfalls hat die Art des Öles Einfluss auf die tribologischen Wechselwirkungen. Mittels Oberflächenanalyse kann genauer untersucht werden, welche chemischen Reaktionen an der Kugeloberfläche beim Versuch mit DI-Wasser stattgefunden haben. Der Einfluss der Schichtdicke auf der Kugel auf deren Verschleißrate muss beachtet werden. Messungen am Rand der Kugelbeschichtung sollten vermieden werden. Die Durchführung weiterer Versuche kann zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beitragen.

### *3.1.6 Einfluss der Mikrostrukturierung*

Ziel des folgenden Abschnitts ist es, den Einfluss verschiedener Mikrostrukturierungen der Probenoberfläche auf Reibung und Verschleiß von Kugel- und Probenmaterial darzulegen. Die Versuche erfolgten bei 1000 m Reibweg, 10 N Last, einer Verfahrensgeschwindigkeit des Probestellers  $v = 0,1\text{ m/s}$ , bei Temperaturen zwischen 22 und 29 C und einer relativen

Luftfeuchtigkeit im Bereich von 36 – 51 %. Die Kugel ist mit 1,5  $\mu\text{m}$  ta-C beschichtet und nicht strukturiert.

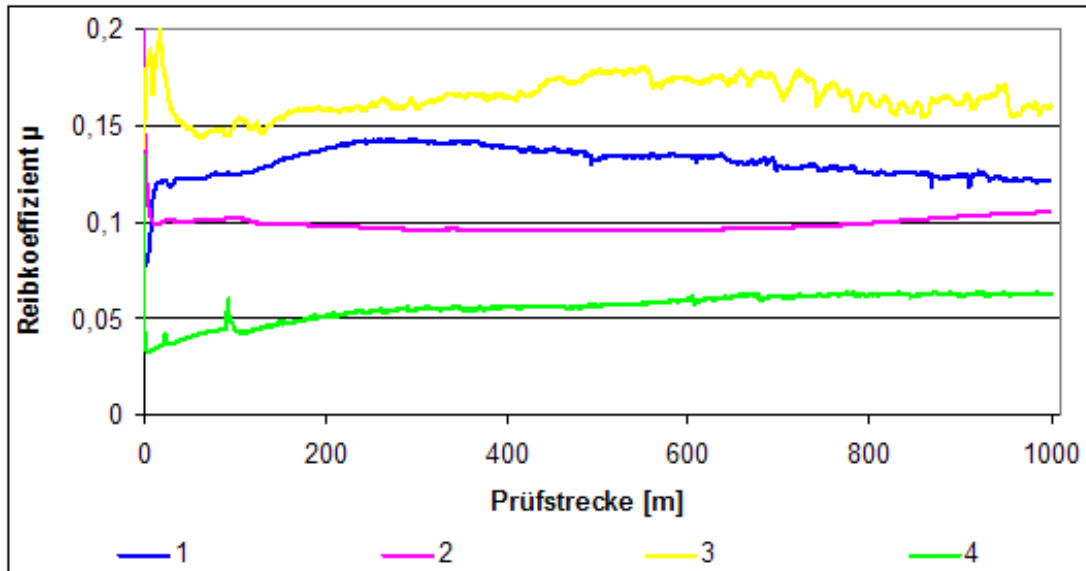
### 3.1.6.1 Ripplesstrukturen

In Tabelle 17 sind die untersuchten Strukturen mit dem jeweiligen Radius und dem Endwert für  $\mu$  aufgelistet. Die Radien wurden für alle aufgeführten Proben ähnlich gewählt. Eine Ausnahme stellt Probe (3) dar. Der entsprechende Fehlereinfluss wurde im Kapitel 3.1.3 für genau diese Probe und den Radius  $r = 12,0$  mm ausgerechnet und ist entsprechend zu beachten.

**Tabelle 17 Untersuchte Proben mit Ripplestrukturen und Referenzproben.**

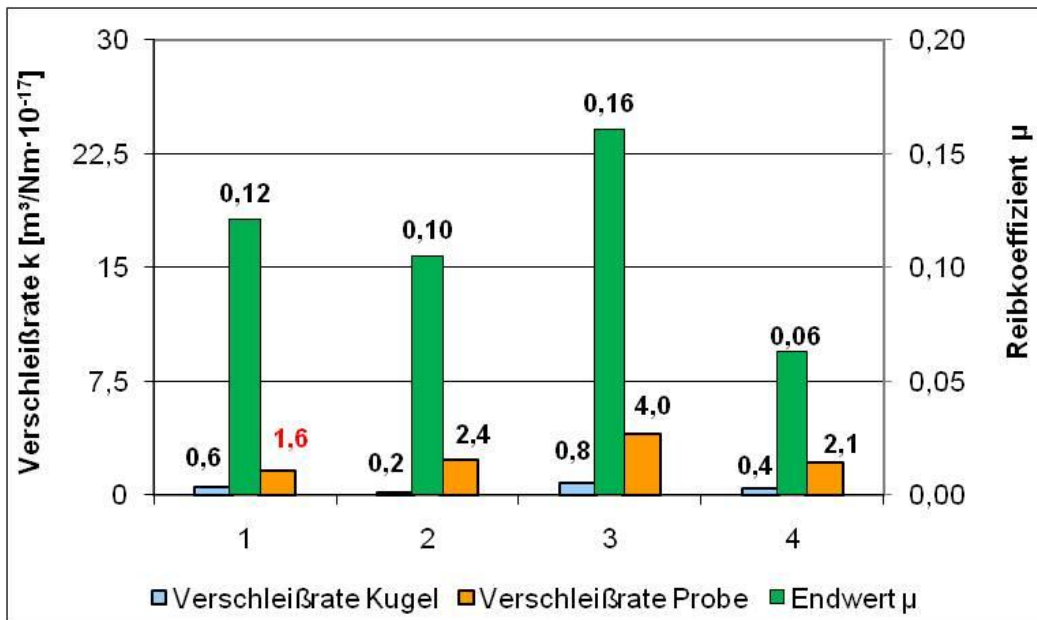
Nr.	Probe	Kugelmateriale	Radius [mm]	Endwert $\mu$	Rauheit [nm]
1	unbeschichtet unstrukturiert	100Cr6 + ta-C	6,00	0,121	6
2	unbeschichtet gerippelt		4,00	0,105	k. A.
3	beschichtet unstrukturiert		12,98	0,160	20
4	beschichtet gerippelt		5,03	0,063	k. A.

Ripples stellen selbst organisierte periodische Gitterstrukturen dar. Sie wurden mittels fs-Laser bei einer Emissionswellenlänge  $\lambda = 775$  nm, einer Fluenz  $H = 2,79$  J/cm<sup>2</sup> und einer Pulsdauer  $\tau = 130$  fs erzeugt. Das aktive Medium des Lasers ist ein Ti:Sapphir-Kristall. Im Fall der Probe (3) erfolgte die Strukturierung nach der Schichtabscheidung. Die Schichtdicke auf den Proben (3) und (4) beträgt rund 1  $\mu\text{m}$ . Die Ripplefelder auf beiden Proben wurden anhand gleicher Laserparameter strukturiert. Die Periodenlänge der erzeugten Ripplestrukturen auf der Probe beträgt  $T = 700$  nm. Die Tiefe der Ripples konnte mittels Oberflächenprofilometer nicht bestimmt werden, da der Indenter mit einem Spitzenradius  $r = 2,5$   $\mu\text{m}$  diese Periode nicht auflösen kann. Die Reibkoeffizientenverläufe der Proben (1) – (4) sind nachfolgend abgebildet. Die Legendenbezeichnung in Abbildung 75 entspricht der aufgeführten Nummerierung in Tabelle 17.



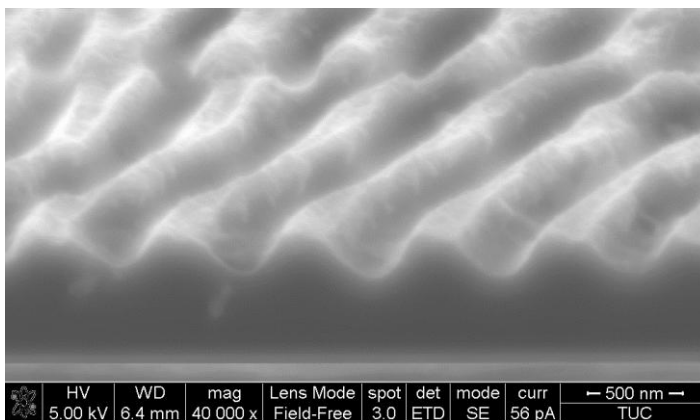
**Abbildung 75 Verlauf von  $\mu$  bei Ripple-Mikrostrukturierung der Proben.**

Beim Vergleich der Proben (1) und (2) ist das Unterscheidungsmerkmal die Ripplestrukturierung der Oberfläche. Die unbeschichtete unstrukturierte Referenzprobe, die durch Verlauf (1) gekennzeichnet ist, zeigt über die gesamte Strecke höhere Werte für  $\mu$ , deren Endwert liegt mit  $\mu = 0,12$  leicht um 0,02 über dem von Probe (2). Die Einlaufphase bei der gerippten unbeschichteten Probe beträgt weniger als 10 m. Der Verlauf bleibt bis zum Ende der Prüfstrecke sehr gleichmäßig. Die Proben (1) und (3) unterscheiden sich durch eine  $1\text{ }\mu\text{m}$  ta-C Beschichtung der Probe (3). Beide Proben sind unstrukturiert. Die Differenz von  $\mu$  zwischen beiden beträgt  $\Delta\mu = -0,04$ . Bei Probe (3) ist deutlich ein Peak nach ca. 30 m zu erkennen. Beide Verläufe von  $\mu$  sind bis zum Ende der Prüfstrecke kleineren Schwankungen unterworfen. Vor allem Probe (3) weist einen unruhigeren Verlauf ab dem letzten Drittel der Prüfstrecke auf. Die Proben (3) und (4) sind beide beschichtet und unterscheiden sich durch die Ripplestruktur. Die beschichtete unstrukturierte Probe (3) zeigt die höchsten Werte für  $\mu$  aller vier Paarungen. Mit einem Endwert  $\mu = 0,16$  liegt sie deutlich mit  $\Delta\mu = 0,1$  über der beschichteten gerippten Probe (4). Bei Probe (4) ist nach ca. 100 m ein schwacher Peak erkennbar. Bis Versuchsende treten jedoch keine Auffälligkeiten beim Verlauf von  $\mu$  auf. Der Reibkoeffizient von Probe (2), die im Gegensatz zu (4) nicht beschichtet ist, verläuft über die gesamte Prüfstrecke gleichmäßig bei ca. 0,10. Auch (4) weist keine großen Schwankungen auf. Jedoch beträgt die Differenz zwischen beiden  $\Delta\mu = 0,04$ . Eine gerippte, beschichtete Probe bewirkt in den durchgeführten Versuchen die größte Senkung von  $\mu$ . In Abbildung 76 sind analog zu den aufgeführten Reibpaarungen die zugehörigen Verschleißraten abgebildet.



**Abbildung 76 Verschleißraten der Proben mit Ripplestruktur und der Referenzproben.**

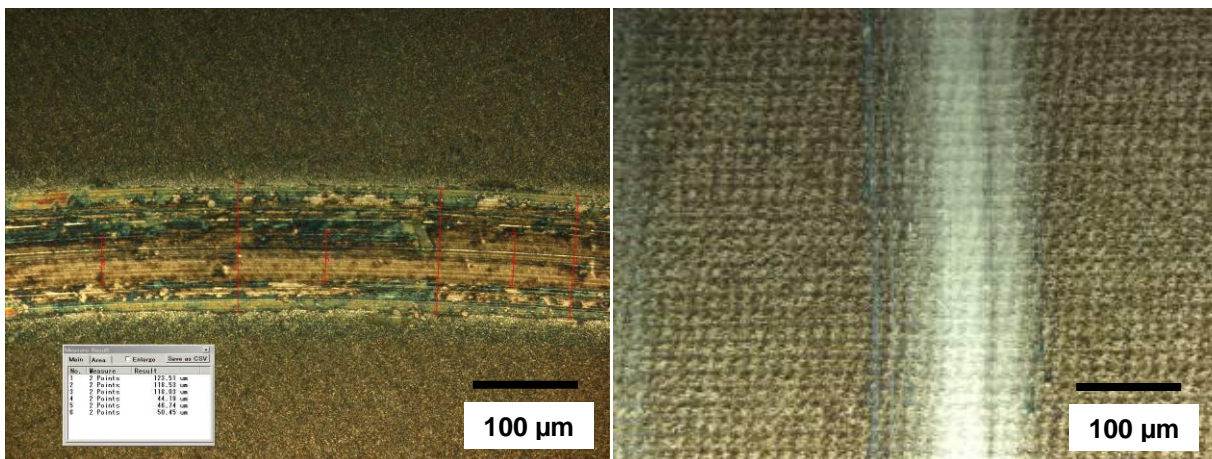
Es fallen die deutlich größeren Verschleißraten der Probe bei allen Versuchen auf. Durch die Ripplestrukturierung wird die Oberflächenrauheit erhöht. Es muss beachtet werden, dass dadurch der Verschleiß auf der Probe halbiert wird, da auch die Oberfläche nur noch zu 50 % vorhanden ist (Abbildung 77). Dies wurde in der Angabe der Verschleißraten in Abbildung 76 bereits berücksichtigt.



**Abbildung 77 REM-Aufnahme einer Ripplesstruktur, 40000 x vergrößert (Quelle: TU Chemnitz).**

Die Werte für  $k_{\text{Kugel}}$  liegen in einem ähnlich niedrigen Bereich bei den vier untersuchten Paarungen. Der für die Referenzprobe (1) in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Auftrag in der Spur, der die Verlässlichkeit der Messergebnisse beeinträchtigt, ist in (1) rot gekennzeichnet und zu beachten. Im Gegensatz dazu kann der Kugelverschleiß bei (2) im Vergleich zu (1) um das

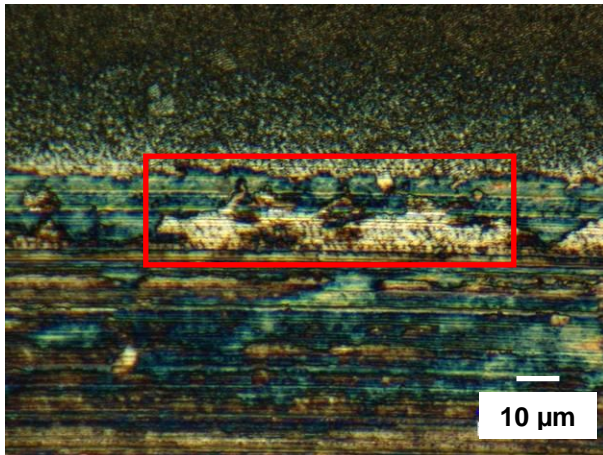
Dreifache reduziert werden. Bei Probe (3) bewirkt die ta-C Beschichtung von 1  $\mu\text{m}$  Dicke keine Senkung von  $k$ . Der Vergleich der Proben (3) und (4) zeigt hinsichtlich der Werte für  $k_{\text{Probe}}$  eine 50 prozentige Senkung. Die Kugelverschleißrate bei beschichteter gerippelter Probe liegt bei  $0,4 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  und damit rund 50 % unter der Vergleichsmessung bei unstrukturierter beschichteter Probe (3). Der direkte Vergleich beider gerippelter Proben (2) und (4), die sich hinsichtlich ihrer Beschichtung unterscheiden, zeigt, dass die unbeschichtete Probe (2) nur halb so viel Verschleiß der Kugel verursacht. Betrachtet man die Verschleißraten beider Proben, so bringt eine Beschichtung der Probe (4) nur eine sehr geringe Verbesserung von  $k$  von rund  $0,03 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$ , hingegen kann  $\mu$  deutlich um 0,04 reduziert werden. In Abbildung 78 sind die Verschleißspuren von unbeschichteter (2, links) und beschichteter Probe (4, rechts) gegenübergestellt, beide weisen Ripplestrukturen auf.



**Abbildung 78 Verschleißspuren auf einer unbeschichteten gerippelten Probe (links) und auf einer beschichteten gerippelten Probe (rechts), je 500 x vergrößert.**

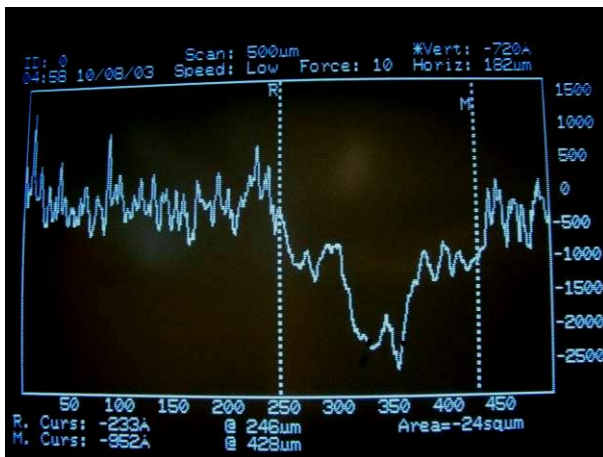
Die unterschiedlichen Färbungen der Spur (links) sind ein typisches Ergebnis der tribologischen Wechselwirkung eines beschichteten gegen einen unbeschichteten Reibpartner. Sie weisen auf Abrasion hin, die wahrscheinlich die Spurrillen als Folge von Mikrospanprozessen bewirkt. Die blaue Färbung ist möglicherweise das Ergebnis der tribochemischen Reaktion des Stahls mit dem ta-C beschichteten Kugelmaterial. Die Ripplestruktur wurde bis auf vereinzelte Stellen im Randbereich der Spur vollständig abgetragen. Dies macht das Auftreten adhäsiven Verschleißes aufgrund stofflicher Wechselwirkungen zwischen Kugel und Probe wahrscheinlich. Die vereinzelt sichtbaren weißen Stellen weisen zum Teil noch Rippelmuster auf und können als übrig gebliebenes Material abgetragener Oberflächenschichten gedeutet werden (Abbildung 79).





**Abbildung 79 Im Randbereich der Spur erhaltene Ripples, Probe (2), 2000 x vergrößert.**

Der Nachweis übrig gebliebener Ripplestrukturen vor allem im Randbereich der Verschleißspur liefert mögliche Hinweise auf einen Abtragsgradienten von der Spurmitte nach außen. Dies kann durch das Oberflächenprofil bei (2) nachgewiesen werden.



**Abbildung 80 Oberflächenprofil Probe (2).**

Bei der beschichteten Probe 4 (Abbildung 78 rechts) blieben die Ripplestrukturen erhalten. Die Verschleißraten der unbeschichteten Probe (2) und beschichteten Probe (4) weisen trotz unterschiedlicher Verschleißerscheinungsbilder sehr ähnliche Werte für  $k_{\text{Probe}}$  auf. Die bei Probe (2) im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe (1) höheren Werte für  $k_{\text{Probe}}$  sind möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Ripplestruktur die Zahl an beanspruchten Mikrokontakten erhöht, was einer rauerer Oberfläche entspricht. Zu Beginn könnte es in Folge des Einlaufens zwischen beschichteter Kugel und unbeschichteter Probe zum Abbrechen der Rauheitsspitzen, d.h. der Ripples kommen, was zu einer Einebnung der Kontaktfläche führt. Das

würde den Anstieg der Verschleißrate der Probe bei (2) erklären. Die beschichtete Kugel bei (2) weist aufgrund des deutlichen Härteunterschieds zur Probe nur wenige Spurrillen auf, die vermutlich durch die gerippte Probenoberfläche verursacht wurden. Deren Verschleißrate ist aufgrund der ta-C Beschichtung deutlich geringer. Bei Probe (4) wurden 150 nm Verschleißtiefe gemessen. Im Vergleich zu Probe (2), bei der die Spurtiefe 250 nm beträgt, sind die Ripplestrukturen noch vorhanden. Dies könnte Hinweise auf die ungefähre Höhe der Ripples liefern.

### 3.1.6.2 Sacklochbohrungen

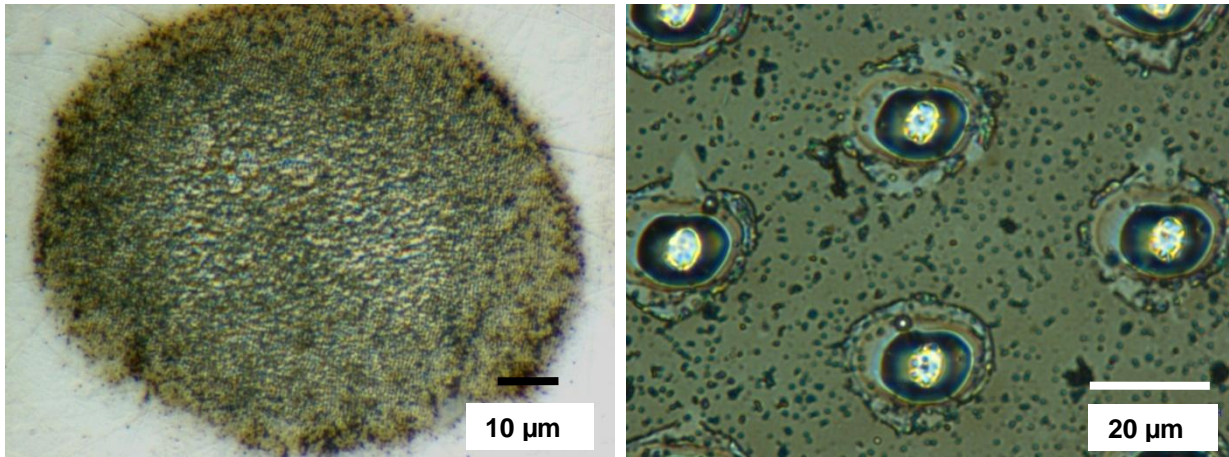
Die Sacklochbohrungen auf der unbeschichteten Probe wurden in einem Lochabstand von 100  $\mu\text{m}$  mittels fs-Laser bei gleicher Emissionswellenlänge wie bei den Ripplestrukturen auf das Probenmaterial aufgebracht. Als mittlere Lochtiefe wurden mittels Oberflächenprofilometer  $d = 300 \text{ nm}$  gemessen, der Lochdurchmesser beträgt ca. 80  $\mu\text{m}$ . Die Strukturierung erfolgte mit 10 Pulsen pro Loch bei einer Fluenz  $H = 2,79 \text{ J/cm}^2$ . Die Schichtdicke auf den Proben (3) und (4) beträgt 1  $\mu\text{m}$  bzw. 1,7  $\mu\text{m}$ . Bei der beschichteten Probe (4) erfolgte die Strukturierung mittels Maskenprojektion eines KrF-Excimerlasers bei einer Emissionswellenlänge  $\lambda = 248 \text{ nm}$ . Die Lochtiefe beträgt 1,6  $\mu\text{m}$  und reicht damit nahezu bis zum Grundmaterial. Der Lochdurchmesser ist deutlich kleiner als bei der unbeschichteten Probe und beträgt rund 12  $\mu\text{m}$ . Als mittlerer Lochabstand wurden 50  $\mu\text{m}$  gemessen. Bei einer Fluenz  $H = 8 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsfrequenz  $f_p = 50 \text{ Hz}$  wurden die Strukturen mit ebenfalls 10 Pulsen pro Loch ins Material gebracht. Die untersuchten Proben mit Angabe des Radius und dem Endwert für  $\mu$  sind in Tabelle 18 gegenübergestellt. Der Fehlereinfluss bei  $r$  für Probe (3) ist zu beachten.

**Tabelle 18 Untersuchte Proben mit Mikrostruktur Sacklochbohrung.**

Nr.	Probe	Kugelmateriale	Radius [mm]	Endwert $\mu$	Rauheit [nm]
1	unbeschichtet unstrukturiert	100Cr6 + ta-C	6,00	0,121	6
2	unbeschichtet Löcher		3,52	0,101	k. A.
3	beschichtet unstrukturiert		12,98	0,160	20
4	beschichtet Löcher		4,01	0,155	124

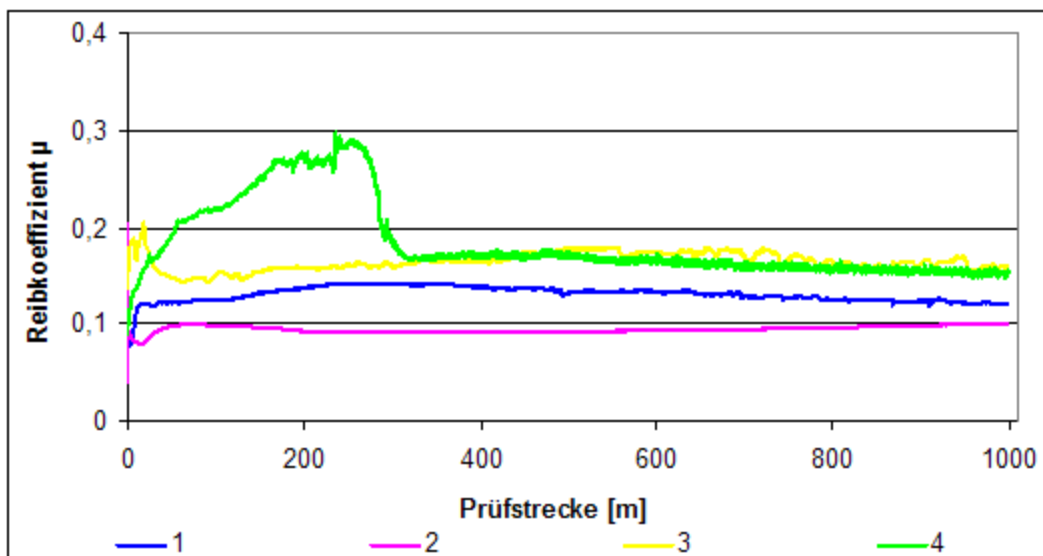
Die erzeugten Lochstrukturen auf unbeschichtetem und beschichtetem Substrat sind nachfolgend dargestellt. Am Rand der Löcherstruktur (Abbildung 81 links) sind Ripplmuster erkennbar, die durch die Strukturierung mittels fs-Laser entstanden sind. Der periodische Abstand entspricht in etwa der Wellenlänge [51, S. 84].





**Abbildung 81** Lochstruktur auf unbeschichteter Probe (3, links 2000 x vergrößert) und beschichteter Probe (4, rechts, 3000 x vergrößert).

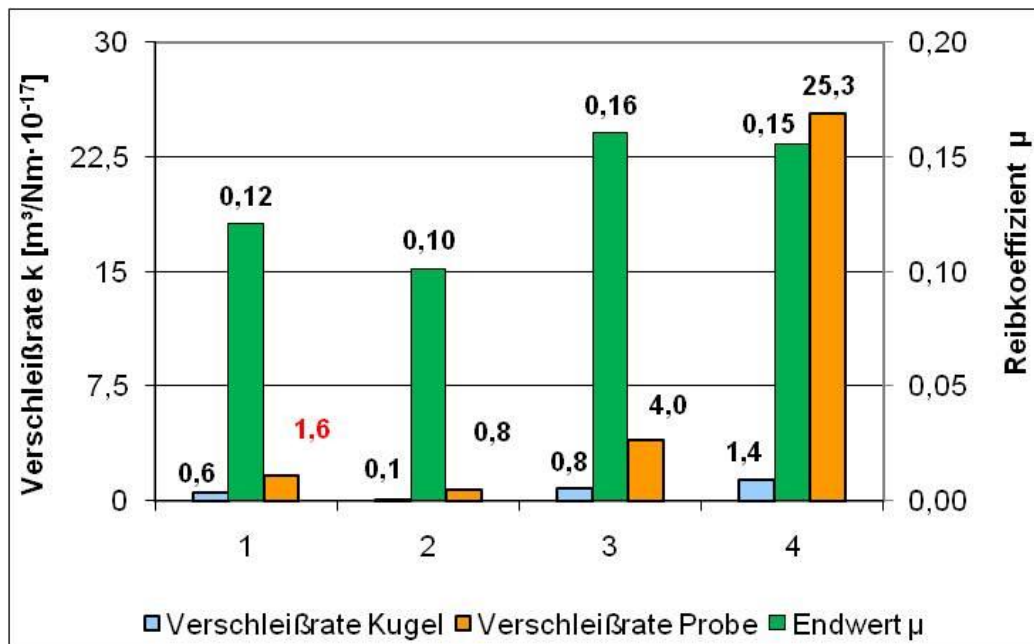
Die Nummerierung der Probenbezeichnung orientiert sich an den Angaben aus Tabelle 18.



**Abbildung 82** Reibkoeffizientenverlauf nach Einbringung von Sacklochbohrungen in Abhängigkeit der Schichtdicke im Vergleich zu Referenzproben.

Der Verlauf von  $\mu$  bei Referenzprobe (1) zu (2) zeigt eine Differenz von  $\Delta\mu = 0,02$ . Die unbeschichtete mit Löchern strukturierte Probe (2) weist einen sehr gleichmäßigen Verlauf von  $\mu$  über die gesamten 1000 m Prüfstrecke auf. Außer einer kleinen Auffälligkeit nach ca. 20 m, in denen  $\mu$  kurzzeitig um 0,02 absinkt, bleibt der Verlauf konstant. Der Vergleich der Reibkoeffizienten von unbeschichteter Probe (1) und beschichteter Probe (3) zeigt eine Differenz von -0,04. Trotz Beschichtung treten bei Probe (3) höhere Werte für  $\mu$  auf. Auf die

auffällige Einlaufphase mit dem Peak nach ca. 30 m wurde bereits im vorigen Abschnitt eingegangen. Die Proben (2) und (4), die sich durch die Beschichtung unterscheiden, jedoch beide Sacklochbohrungen aufweisen, weichen ebenfalls deutlich im Verlauf ihrer Reibkoeffizienten voneinander ab. Eine Differenz  $\Delta\mu = 0,05$  wurde gemessen. Nach einem kontinuierlichen Anstieg von  $\mu$  bei (4) bis 250 m sinkt  $\mu$  um rund 0,12 auf 0,16. Diesen Wert behält  $\mu$  bis zum Ende der Messung bei. Der Vergleich der Proben (3) und (4) deutet nach dem Absinken von  $\mu$  bei (4) auf nahezu identische Verläufe ab ca. 250 m Reibweg hin. Beide Proben unterscheiden sich im Hinblick auf die Schichtdicke um rund  $0,7\ \mu\text{m}$  und die Löcherstrukturierung bei (4). Die Verschleißraten in Abbildung 83 weisen bei den Proben (1) – (3) auf einen ähnlich großen Materialabtrag von Kugel- und Probenmaterial hin.

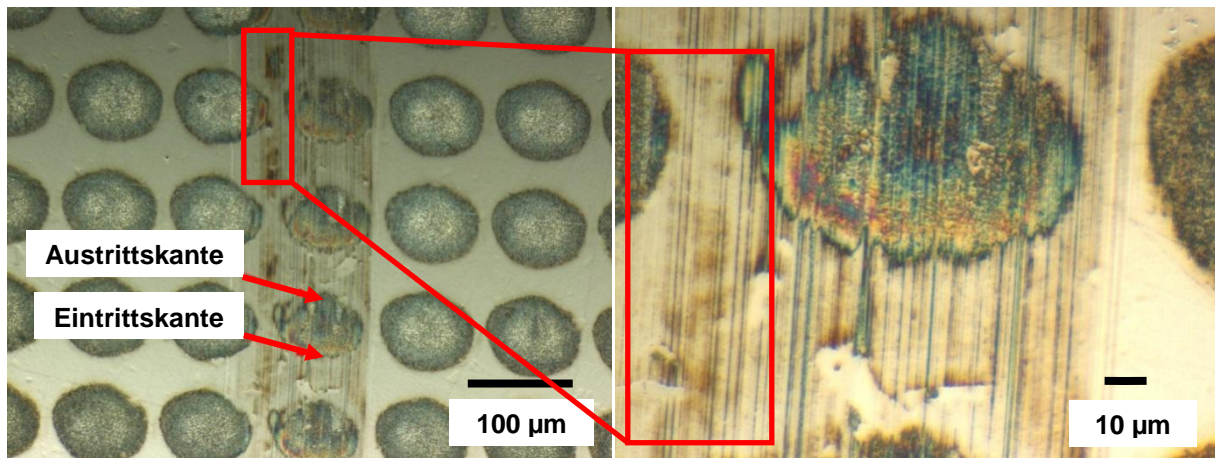


**Abbildung 83 Verschleißraten der löcherstrukturierten und Referenzproben.**

Der Vergleich von (1) und (2) zeigt, dass die unbeschichtete mit Löchern strukturierte Probe eine halb so große Verschleißrate von  $k_{\text{Probe}} = 0,8\ \text{m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  wie die Referenzmessung (1) liefert. Ähnlich verhält es sich für die Verschleißrate der Kugel. Beim Vergleich zwischen (1) und (2) kann die Kugel eine rund 4 x geringere Verschleißrate bei Strukturierung der Probe erzielen als ohne diese (1). Beim Vergleich der beiden Referenzproben (1) und (3), die beide unstrukturiert sind und sich durch die  $1\ \mu\text{m}$  ta-C Schicht bei (3) unterscheiden, fällt die insgesamt 3 x größere Verschleißrate der Probe auf. An dieser Stelle sei auf den Abschnitt 3.1.3 verwiesen, in dem bereits mögliche Ursachen für dieses Verhalten dargelegt wurden. Der rot dargestellte Wert für

$k_{\text{Probe}}$  in (1) wird erneut nicht berücksichtigt. Die Verschleißraten der Kugeln bei (1) und (3) liegen wiederum mit  $k_{(1)} = 0,56$  und  $k_{(3)} = 0,78 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  in einem ähnlichen Wertebereich. Die Proben (2) und (4) unterscheiden sich durch die Beschichtung, Beide sind mit Sacklochbohrungen unterschiedlicher Dimensionierung strukturiert. Trotz Beschichtung bei (4) liegt der Wert für  $k_{\text{Probe}}$  mit  $25,3 \text{ m}^3/\text{Nm} \cdot 10^{-17}$  mehr als 30 x höher als in (2).  $K_{\text{Kugel}}$  weist einen rund 10 x größeren Wert bei (4) auf als die Vergleichsprobe in (2). Der starke Anstieg von  $k_{\text{Probe}}$  bei (4) lässt möglicherweise darauf schließen, dass die Größe des Lochdurchmessers entscheidenden Einfluss auf die Wirksamkeit der Verschleißsenkung hat. Die Proben (3) und (4) liefern hinsichtlich ihrer Verschleißraten ebenfalls deutliche Abweichungen, sowohl für die Probe als auch die Kugel. Die unstrukturierte Probe (3) weist trotz ungewöhnlich hoher Werte für  $k_{\text{Probe}}$  6 x weniger Verschleiß auf als die beschichtete Probe (4). Auch die Kugel zeigt, möglicherweise als Folge davon, bei (4) doppelt so hohe Werte als bei (3) auf. Gründe für die Abnahme der Verschleißraten der Probe durch eine Strukturierung mit Sacklöchern (2) im Vergleich zur Referenzprobe (1) könnten sein, dass das durch den Reibprozess entstehende Debris möglicherweise in den Vertiefungen aufgefangen wird. Die Aufnahmen aus Abbildung 84 zeigen die Probe im ungereinigten Zustand. Es sind keine Materialablagerungen im Randbereich der Spur erkennbar, auch das Reinigen der Oberfläche mit Ethanol zeigt kein verändertes Bild der Probenoberfläche. Da möglicher Materialabtrag wahrscheinlich zu einem Großteil aus der Kontaktzone entfernt wird, könnte das Ablaufen tribochemischer Reaktionen verzögert werden [25, S. 1295]. Vor allem bei unbeschichteter Probe (2) könnten die Löcher durch das Aufnehmen des Materialabriebs die weichere Oberfläche vor Verschleiß schützen, indem ein mögliches Verschleppen der Verschleißpartikel in der Kontaktzone verringert wird. Ein Vermessen der Spur im schmutzigen Zustand könnte Aufschluss über ein mögliches Zusetzen der Löcher mit Debris geben. Dies stellt sich jedoch als unzuverlässig dar, da ein identisches Loch vor und nach dem Versuch gemessen werden müsste, was kaum realisierbar erscheint. Die Verschleißspur auf der mit Sacklochbohrungen strukturierten Probe (5) ist nachfolgend dargestellt. Die Kugel tritt zunächst mit der Eintritts-, dann mit der Austrittskante des Lochs in Kontakt. Damit ist auch die Fahrtrichtung definiert. In Abbildung 84 (roter Rahmen) sind Verfärbungen an der Eintrittskante erkennbar. Diese könnten auf Oxidationseffekte aufgrund tribochemischer Reaktionen zwischen Kugel und Probe zurückzuführen sein, da sie nur dort erkennbar sind, wo die Kugel tatsächlichen Kontakt zur Probe gehabt zu haben schien. Es wird angenommen, dass die Kugel beim Auftreffen auf die Eintrittskante die Oxidation des unbeschichteten Kugelmaterials beschleunigt und locker aufliegende Oxidationsschichten leichter abgetragen

werden. Gemäß dieser Annahme wird die Austrittskante durch die Probenrotation von der Kugel kaum berührt. Dies stellt einen möglichen Grund dar, weshalb dort keine solchen farblichen Erscheinungen auftreten. Weiterhin könnte es sich um redeponiertes Material handeln, das durch die Kugel verschleppt wird. Dies könnte die im Oberflächenprofil der Verschleißspur auftretenden Aufwürfe an den Löcherrändern erklären (Abbildung 85).



**Abbildung 84 Verschleißspur auf unbeschichteter Locharray-Probe, links 500 x vergrößert, rechts 2000 x vergrößert.**

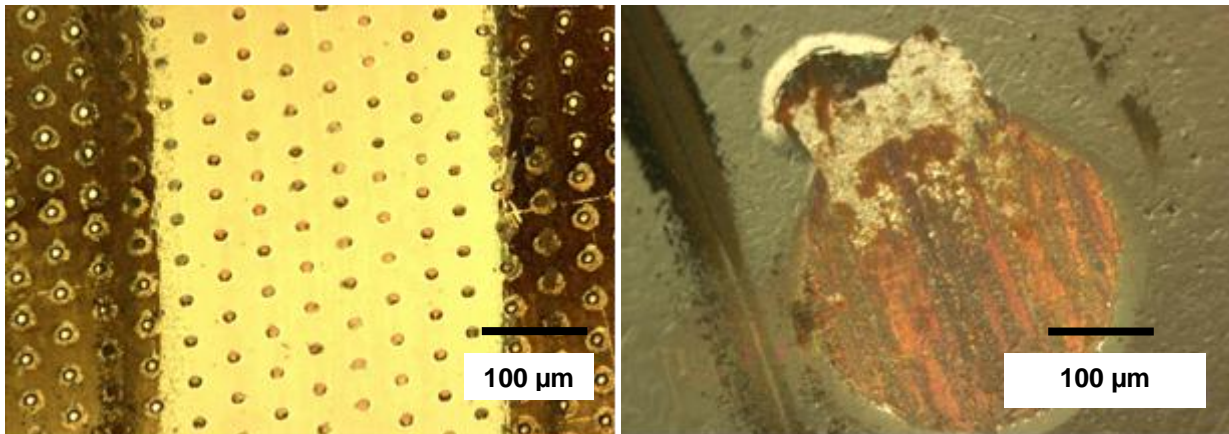
Diese Annahme unterliegt jedoch insofern einem Fehlereinfluss, da die Annahmen aus Abbildung 84 nicht für jedes Loch nachgemessen wurden. Das Profilbild in Abbildung 85 bezieht sich auf drei konkrete Löcher, die sich zwar in der Verschleißspur befinden aber dennoch keine allgemeine Aussage für die gesamte Verschleißspur zulassen.



**Abbildung 85 Oberflächenprofil der Verschleißspur der mit Sacklochbohrung strukturieren Probe.**



Aus den Verschleißraten in Abbildung 83 geht hervor, dass eine zusätzliche Beschichtung der löcherstrukturierten Probe (4) keine Minderung von  $k$  bewirkt. Dies ergibt der Vergleich von Probe (3) und (4). Ein möglicher Ansatz für dieses Verhalten könnte sein, dass die 6 x geringere Größe der Sacklochbohrungen in (4) zu klein ist, um Debris hinreichend aufzunehmen. Dies könnte durch die Digitalaufnahme der Verschleißspur der Probe bekräftigt werden. Im Gegensatz zur unbeschichteten Probe (2) treten bei dieser Materialablagerungen am Rand auf.

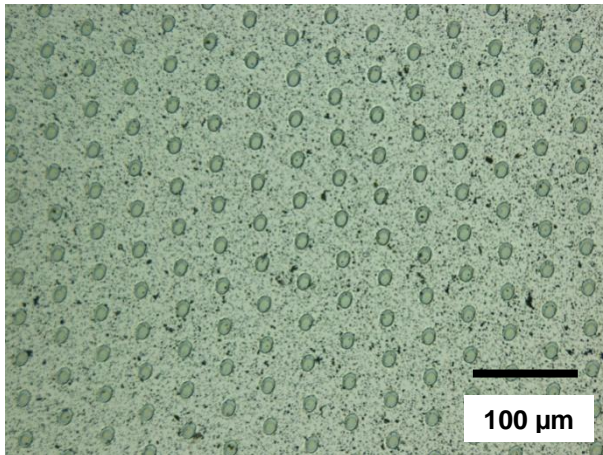


**Abbildung 86 Verschleißspur von Probe 4 (links) und Kugel (rechts), je 500 x vergrößert.**

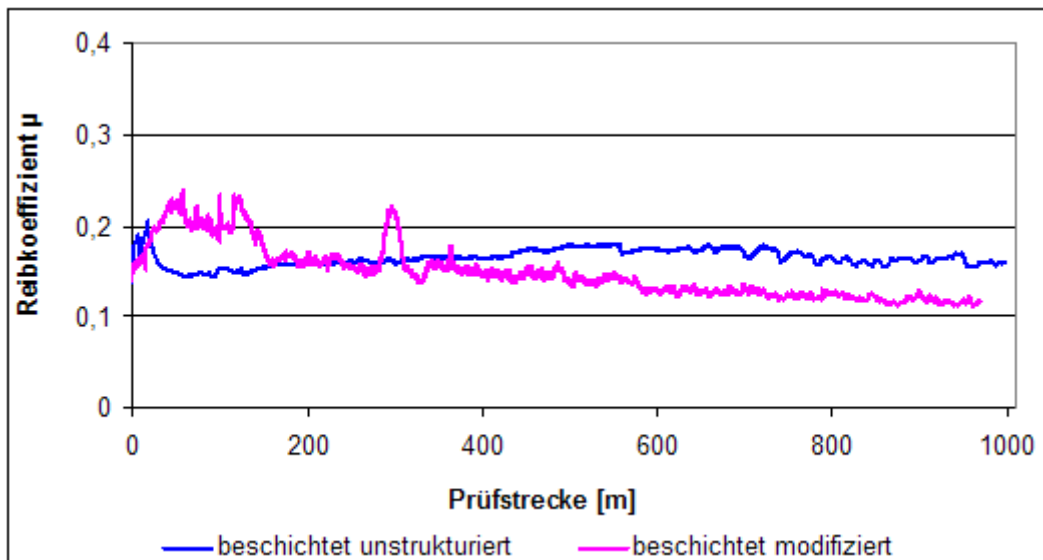
Es sind zusätzlich teilweise Abplatzungen im Randbereich der Spur erkennbar. Auch die beschichtete Kugel zeigt Debris und Delaminationen im Randbereich. Dies war bei Probe (3) und der entsprechenden Stelle auf der Kugel nicht zu erkennen. Es wird angenommen, dass die Schicht von  $1,7 \mu\text{m}$  Dicke bei (4) vollständig abgetragen wurde und die Mikrostrukturierung bis ins Grundmaterial erfolgte.

### 3.1.6.3 Modifizierung der ta-C Schicht

Die Modifizierung erfolgte mittels Maskenprojektion durch einen KrF-Excimerlaser bei einer Fluenz von  $8 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsfrequenz von  $1 \text{ Hz}$ . Der Laser emittiert bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$ . Durch die lokale Erwärmung der ta-C Schicht wird vermutlich eine Graphitisierung der  $1,1 \mu\text{m}$  ta-C Schicht an den bestrahlten Stellen erreicht. Dies ist mit einer Volumenzunahme verbunden, die sich durch eine Materialaufwölbung an diesen Stellen äußert. Dies wurde durch REM-Aufnahmen nachgewiesen [52].



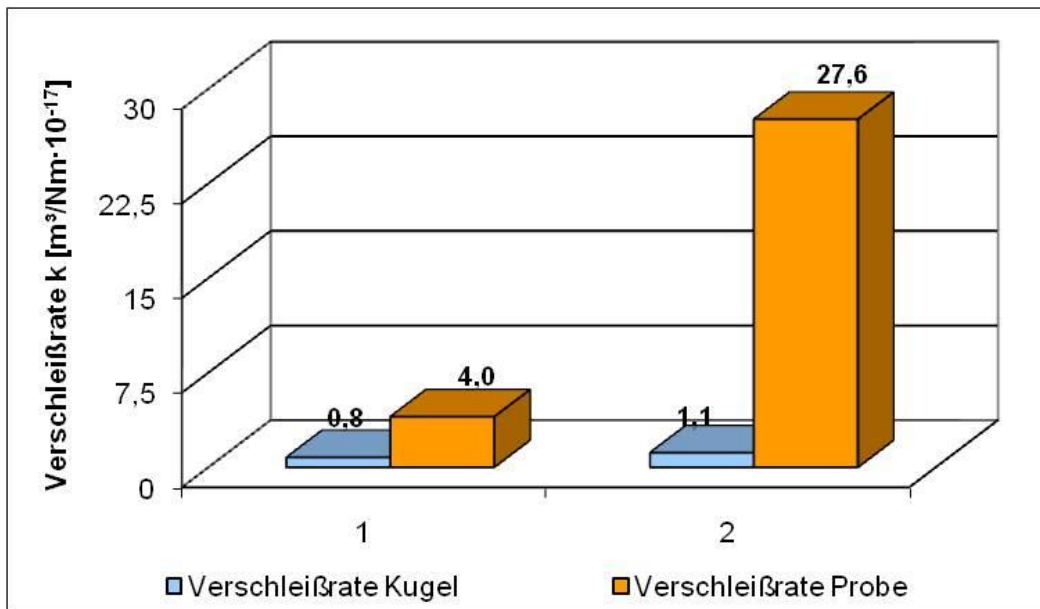
**Abbildung 87** Modifikation der ta-C Schicht, 500 x vergrößert.



**Abbildung 88** Reibkoeffizientenverlauf der lasermodifizierten Probe im Vergleich zur Referenzprobe.

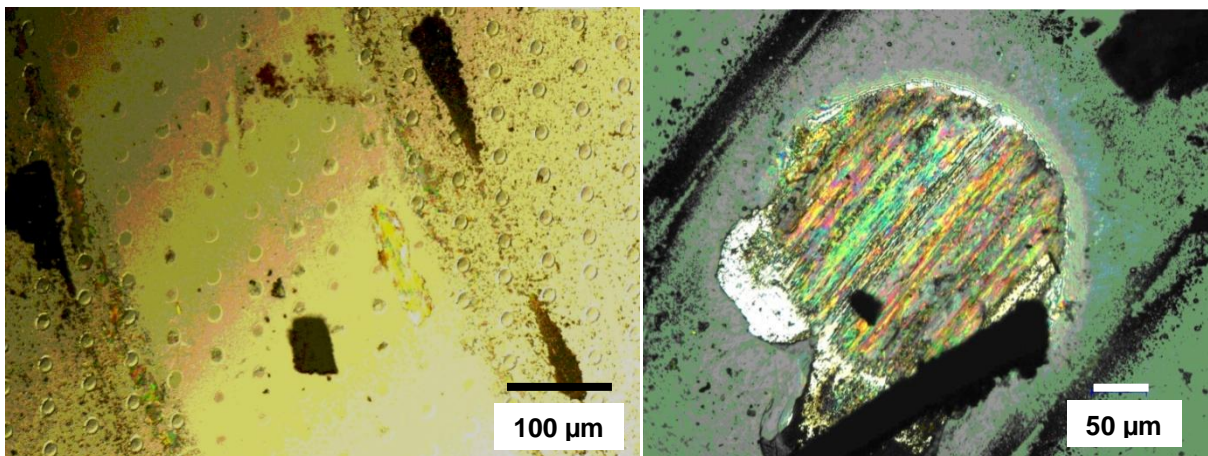
Der Verlauf von  $\mu$  bei modifizierter Probenoberfläche zeigt zu Beginn deutliche Schwankungen bis zu einer zurückgelegten Wegstrecke von ca. 300 m. Danach scheint sich der Verlauf einem ungefähren Wert anzunähern. Dieser wurde mit  $\mu = 0,11$  bestimmt. Es könnte sein, dass die angestrebte schmierende Wirkung der Modifizierungen nach der Einlaufphase zur Wirkung kommt und zur Senkung von  $\mu$  beiträgt.





**Abbildung 89 Verschleißrate von Referenzprobe (1) und modifizierter Probe (2) im Vergleich.**

Der Vergleich der Verschleißraten zeigt, dass die Modifizierung der beschichteten Probe (2) keine Senkung von  $k_{\text{Probe}}$  zur Folge hatte, sondern im Gegenteil 7 x höhere Werte auftreten. Die Kugel weist rund 1,5 x mehr Verschleiß auf als in der Referenzmessung (1). Die Verschleißbilder von Kugel und Probe geben Hinweise auf die aufgetretenen starken Wechselwirkungen beim tribologischen Kontakt.



**Abbildung 90 Modifizierte Probe (links) nach Tribometertest gegen ta-C beschichtete Kugel (rechts), je 500 x vergrößert.**

Der Abtrag erfolgte gleichmäßig über die gesamte Breite der Spur und setzte sich am Spurrand fest. In der Spur sind vereinzelt Schichtabplatzungen festgestellt worden. Die Modifikationen auf

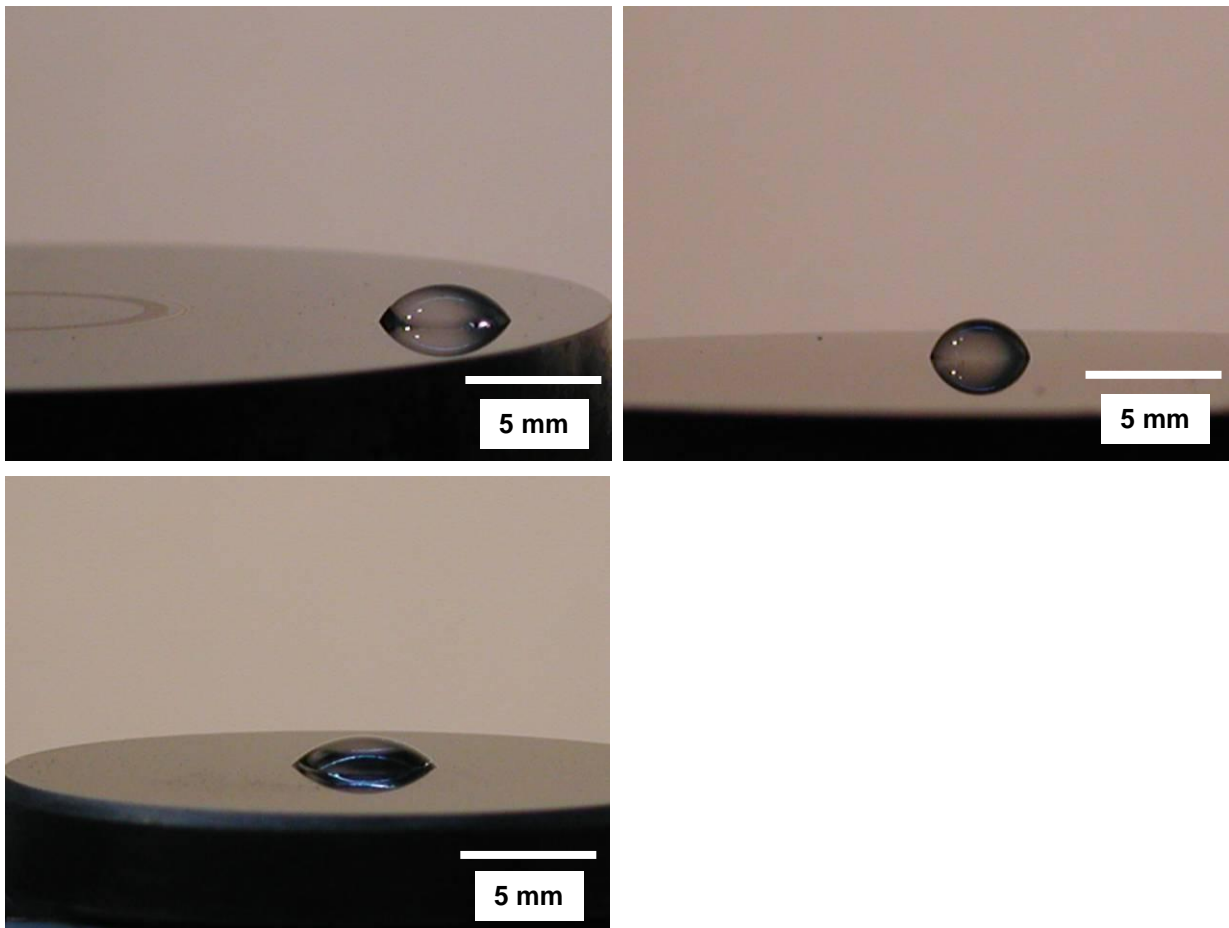
der Probe blieben bis auf vereinzelte Delaminationen erhalten. Die Kugel zeigt deutliche Rillen und Ausplatzungen sowie Debris im Randbereich. Es wird angenommen, dass die Schichtqualität und die Haftung zum Grundmaterial nicht optimal waren und zum Versagen der Schicht beigetragen haben. Die Schichtdicke von  $1,1\text{ }\mu\text{m}$  scheint durch die hohe Last von  $10\text{ N}$  und der Rauheit von rund  $80\text{ nm}$  vollständig abgetragen worden zu sein. Der Einfluss von Substrataufwölbungen scheint zum Schichtabtrag beigetragen zu haben und wurde bereits diskutiert.

Bei den Ripplestrukturen scheint eine unbeschichtete und mit Ripplen strukturierte Probe den größten Einfluss auf die Verschleißsenkung der Kugel zu haben, Bei zusätzlicher Beschichtung der Probe kann deren Verschleißrate am weitesten gesenkt werden. Sowohl bei Ripple- als auch Lochstrukturen sind keine sichtbaren Materialablagerungen auf den Proben erkennbar. Möglicherweise bewirken die periodischen Vertiefungen ein Auffangen des Debris, wie es an anderer Stelle bereits vermutet wurde [24, S. 1039]. Die Größe der Lochstrukturen scheint Einfluss auf die Funktionalität der Löcher zu haben. Weitere Untersuchungen mit Schmiermitteln wie z.B. Wasser und Öl müssen erfolgen, um die Strukturgröße weiter zu optimieren. Möglicherweise ist die Strukturgröße auch für die Ripples von Bedeutung. Es müssen weitere Untersuchungen erfolgen, ab welchen Geometrien die Mikrostrukturierung dazu beiträgt, den Verschleiß deutlich zu senken. Bei den modifizierten Proben müssen weitere Untersuchungen erfolgen, um die konkreten mechanischen und chemischen Eigenschaften der Modifizierungen zu erfahren. Weiterhin kann dann geklärt werden, inwiefern sich eine Umwandlung von Teilen der Oberfläche auf das Verschleißverhalten der ta-C beschichteten Reibpartner auswirkt. Als Fehlereinfluss ist die unterschiedliche Schichtdicke auf der Kugel zu beachten, die die Verschleißmessgrößen stark beeinflussen kann.

### **3.2 Benetzungsversuche**

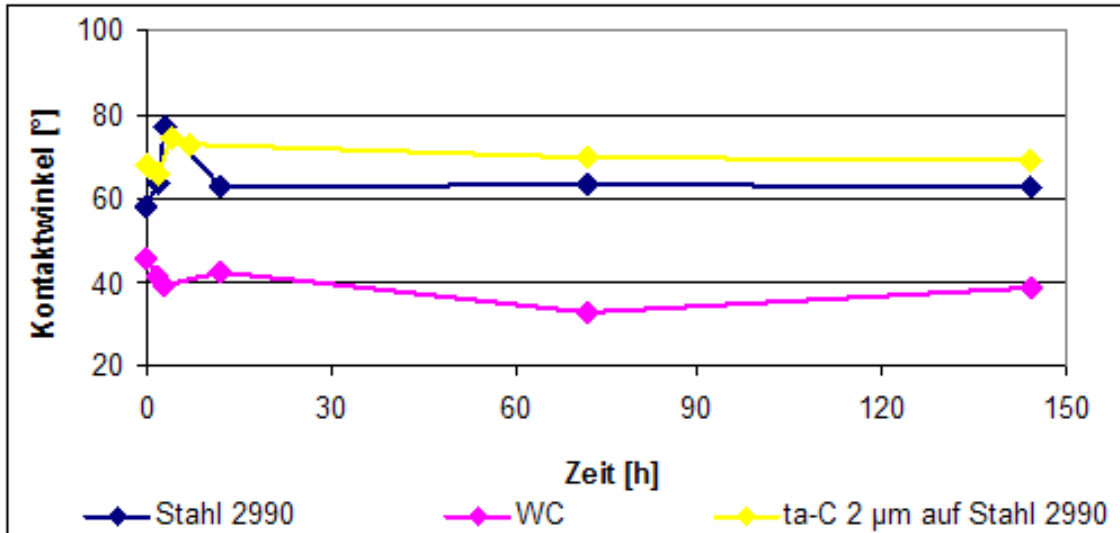
Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Benetzungsuntersuchungen an unterschiedlichen Proben aufgezeigt. Es wurden Versuche zum Einfluss von Hochvakuum, sowie zum zeit- und temperaturabhängigen Benetzungsverhalten durchgeführt. Das Probenmaterial war Wolframcarbid,  $2\text{ }\mu\text{m}$  ta-C beschichteter Stahl 2990 und eine unbeschichtete Stahlprobe als Referenz. Die Temperaturen bei der Versuchsdurchführung betrugen zwischen  $21$  und  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die relative Luftfeuchtigkeit lag im Bereich zwischen  $52$  und  $61\text{ }\%$ . Die Werte wurden mittels eines digitalen Thermometers bzw. Hygrometers bestimmt. Die

Temperatur der Probe wurde sowohl mit einem Pyrometer als auch mit einem digitalen Multimeter gemessen. Als Benetzungsflüssigkeit wurden pro Messung 10  $\mu\text{l}$  DI-Wasser dosiert.



**Abbildung 91 10  $\mu\text{l}$  Wassertropfen auf Stahl (oben links), ta-C (rechts) und WC (unten links) unmittelbar nach der Reinigung zum Zeitpunkt  $t = 0$ .**

In einem ersten Teil wurde die Zeitabhängigkeit der Kontaktwinkel untersucht. Es wird angenommen, dass sich das Benetzungsverhalten durch Anlagern von Umgebungsmolekülen auf die Probenoberfläche im Zeitverlauf ändert. Nach einer Reinigung mit Ethanol wurden die Kontaktwinkel auf den Proben gemessen. Der zeitliche Abstand der Messungen betrug 3 x 1 Stunde, 14 Stunden, 24 Stunden, 72 Stunden, 144 Stunden. Es fällt auf, dass WC deutlich geringere Kontaktwinkel erzielt als Stahl und ta-C auf Stahl. WC weist superhydrophiles Benetzungsverhalten auf.



**Abbildung 92 Größe des Kontaktwinkels verschiedener Materialoberflächen im zeitlichen Verlauf.**

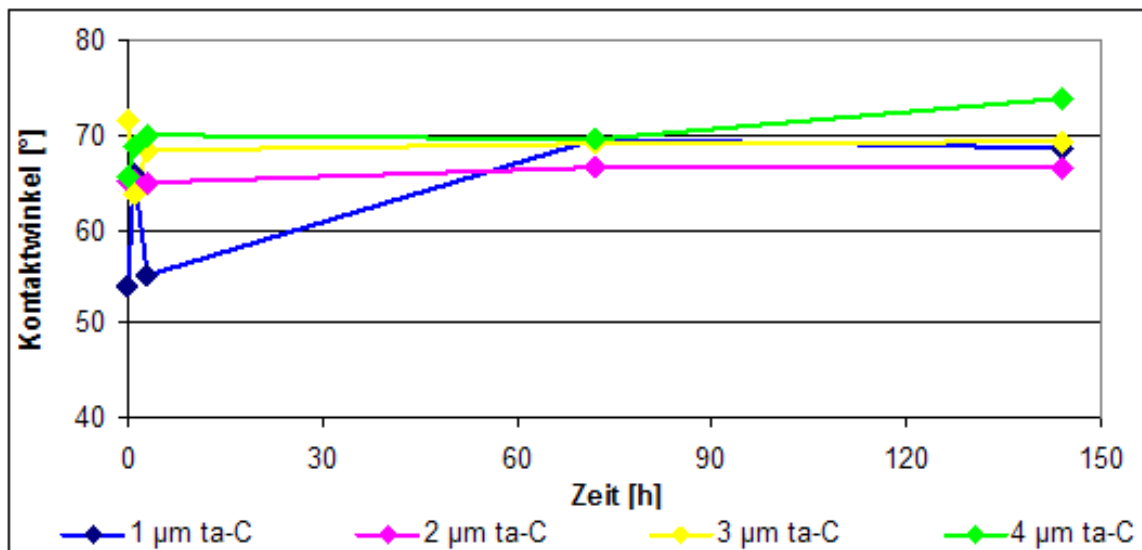
Die Messung nach 3 Stunden liefert für die Stahlprobe einen Anstieg von  $58^\circ$  auf  $77^\circ$  und für die ta-C beschichtete Probe einen Anstieg des Kontaktwinkels um  $9^\circ$  auf  $74^\circ$ . Bei WC sinkt der Kontaktwinkel nach 3 Stunden leicht um  $6^\circ$  auf  $40^\circ$ . Im weiteren Verlauf zeigen alle untersuchten Materialien über die Zeit ein relativ konstantes Benetzungsverhalten. Die ta-C Probe nähert sich nach 6 Tagen einem Kontaktwinkel von  $69^\circ$  an. Für Stahl und WC wurden zu diesem Zeitpunkt Winkel von  $62^\circ$  bzw.  $39^\circ$  gemessen. Ein möglicher Grund für das Absinken der Werte nach wenigen Stunden könnte sein, dass sich nach der Reinigung der Oberflächen mit Ethanol nach einer bestimmten Zeit eine Art Gleichgewichtszustand ausbildet, in dem die freien Bindungen auf der Oberfläche gesättigt werden, indem sie Bindungen mit den umgebenden Sauerstoffatomen eingehen. Die mit der Anlagerung von Sauerstoff an die Oberfläche verbundene Erhöhung der Oberflächenenergie wurde bereits von Tay et al. im Zusammenhang mit dem Ionenbeschuss in einem Gasplasma beschrieben [33, S. 2074]. Nach dieser möglichen Absättigung nach ca. 12 Stunden stabilisieren sich die Werte für die Kontaktwinkel auf allen untersuchten Oberflächen. Für Stahl stabilisiert sich der Kontaktwinkel auf einen Wert von  $63^\circ$ , für WC auf  $42^\circ$  und für ta-C auf  $73^\circ$ . Gründe für die unterschiedlich hohen Werte der Kontaktwinkel bei den drei Materialien könnten materialspezifische Oberflächenenergien sein aber auch mit den Rauheiten der Proben zusammenhängen. Folgende Werte wurden ermittelt:

Stahl  $R_a = 6 \text{ nm}$       WC  $R_a = 2 \text{ nm}$        $2 \text{ }\mu\text{m}$  ta-C auf Stahl  $R_a = 47 \text{ nm}$ .

Die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von ta-C Schichten unterschiedlicher Schichtdicke zeigen, dass mit steigender Schichtdicke die Kontaktwinkel ebenfalls größer werden. Bei 1  $\mu\text{m}$  ta-C beträgt der Wert 55 °, bei 2  $\mu\text{m}$  65 ° und bei 3 und 4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke rund 70°. Die ebenfalls mit dickeren Schichten anwachsenden Rauheitswerte der Proben sind möglicherweise der Grund dafür. Die Rauheitswerte für die einzelnen Schichtdicken sind:

1  $\mu\text{m}$   $R_a = 20 \text{ nm}$       2  $\mu\text{m}$   $R_a = 47 \text{ nm}$       3  $\mu\text{m}$  ta-C  $R_a = 89$       4  $\mu\text{m}$   $R_a = 134 \text{ nm}$

Das geringe Tropfenvolumen von 10  $\mu\text{l}$  ist als Fehlereinflussgröße in die Betrachtungen einzubeziehen. Zwar wurde zum Zeitpunkt einer weiteren Messung ein neuer Tropfen dosiert, die Einhaltung eines konstanten Dosierdrucks und Volumens kann dennoch nicht exakt gewährleistet werden.



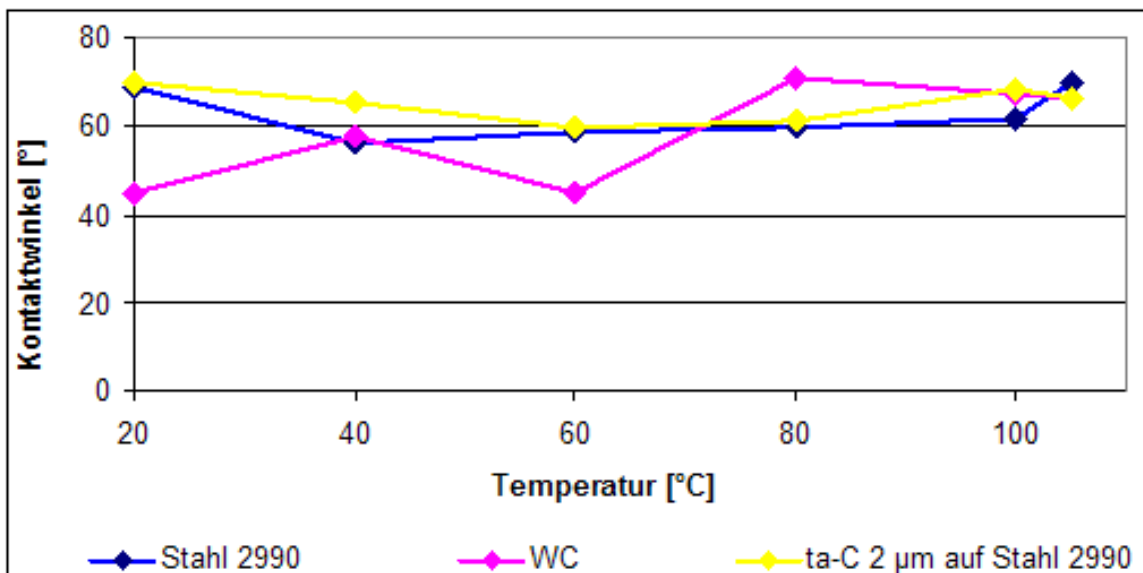
**Abbildung 93 Kontaktwinkel in Abhängigkeit der ta-C Schichtdicke auf Stahl.**

Dass die Oberflächenenergie mit steigender Rauheit herabgesetzt wird, wurde in mehreren Veröffentlichungen ausgenutzt, um das Benetzungsverhalten eines Stoffes an das Anforderungsprofil anzupassen (21, 29). Auf den Zusammenhang zwischen größeren Kontaktwinkeln und raueren Oberflächen wurde in Kapitel 1.4.3 eingegangen.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltens wurde die Temperatur mittels eines digitalen Temperaturreglers vom Typ Enda ETC 1311 ausgehend von 20 °C in gleichmäßigen Intervallen im Abstand von 20 °C bis auf 100 °C erhöht. Die letzte Messung konnte bei  $T = 105 \text{ °C}$  erfolgen. Die Proben wurden bei diesen Versuchsreihen direkt

auf einem quadratischen Stahlblock mit einem Durchmesser von 10 x 10 cm positioniert. Dieser Block wurde anschließend über einen Heizdraht elektrisch erwärmt.

Bei der Temperaturmessung kleiner Tropfenvolumina ist kritisch anzumerken, dass vor allem bei Temperaturen über 80 °C die Messungen einem verstärkten Fehlereinfluss durch die Verdampfung unterliegen. Die Messung des Kontaktwinkels muss unmittelbar erfolgen und muss öfter wiederholt werden. Die sich dadurch ergebenen Schwankungen in der Messgenauigkeit könnten in zukünftig durchgeführten Messungen durch eine höher auflösende Kamera minimiert werden. Der Kontaktwinkel von DI-Wasser auf WC steigt von 43° bei 20 °C auf über 60 ° bei 100 °C. Bei Stahl und ta-C auf Stahl sinkt er von rund 70 ° bei Raumtemperatur auf Werte um 60 °, die bis zu einer Probentemperatur von 80 °C annähernd konstant bleiben und steigt bei 105 °C der Messung erneut auf einen Wert von 70 ° an.



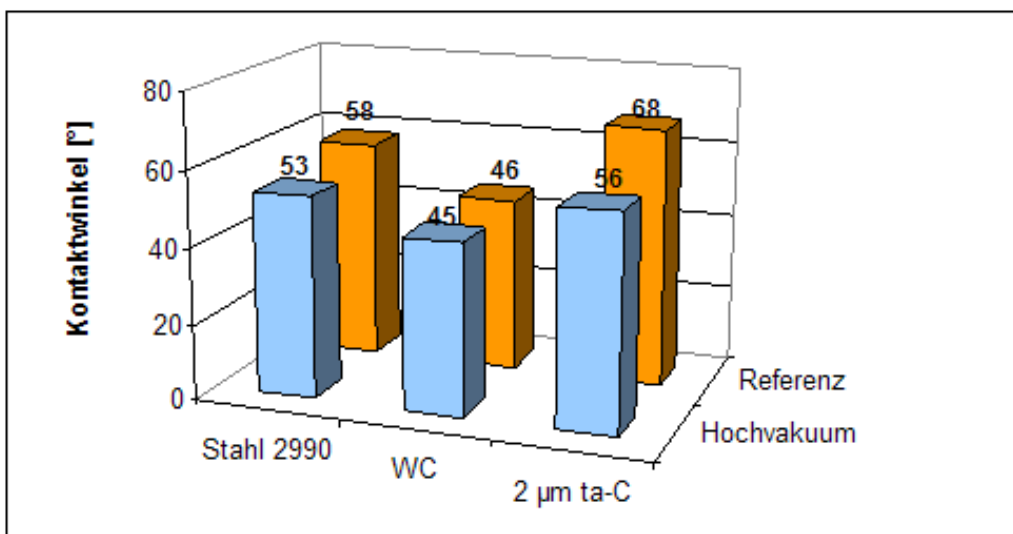
**Abbildung 94 Temperaturabhängiges Benetzungsverhalten verschiedener Materialien.**

Der leichte Anstieg der Kontaktwinkel aller untersuchten Materialien ist höchstwahrscheinlich auf die Abnahme der Oberflächenenergie mit steigender Temperatur zurückzuführen [30, S. 387]. Diese gibt an, wie viel Arbeit einem System (in diesem Fall dem Wassertropfen) zugeführt werden muss, um deren Oberfläche um einen bestimmten Betrag zu vergrößern, dies kommt durch deren Einheit [mJ/m<sup>2</sup>] zum Ausdruck. Im Inneren des Tropfens wirken kohäsive Kräfte, die den engen Zusammenhalt der Wassermoleküle bewirkt. An der Grenzfläche zur Probe wirken adhäsive Kräfte. Die Oberflächenenergie wird durch diese beiden Kräfte beeinflusst. Wenn sie mit steigender Temperatur abnimmt, bedeutet das, dass die Kohäsionskräfte im Tropfen größer



werden und die Adhäsionskräfte an der Grenzfläche flüssig – fest entsprechend kleiner. Der Fehlereinfluss durch Tropfenbewegungen aufgrund einer Annäherung der Temperaturen an den Siedepunkt steigt mit Temperaturen ab 80 °C erheblich an.

Eine weitere untersuchte Abhängigkeit war die Messung des Kontaktwinkels nach einer Behandlung der Proben im Hochvakuum bei einem Druck  $p = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  über einen Zeitraum von 9 Stunden. Dabei kam es zu folgenden Ergebnissen (Abbildung 95). Die Referenzwerte beziehen sich auf die Kontaktwinkel bei Raumtemperatur und Lagerung an Laborluft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 52 – 61 % und sollen einen Vergleich bieten. Es fällt auf, dass durch die Behandlung im Hochvakuum vor allem die Benetzung von DI-Wasser auf ta-C verbessert wird. Der Grund dafür ist vermutlich eine Änderung der Oberflächenenergie. Durch den Unterdruck ist es wahrscheinlich, dass Oxidschichten von der Oberfläche abgetragen werden.



**Abbildung 95 Kontaktwinkel der Proben nach Behandlung im Hochvakuum.**

Es ist denkbar, dass in Folge dessen die Bindungsbereitschaft der Oberflächenatome der metallischen bzw. ta-C Oberfläche an Laborluft steigt, bis eine Sättigung eintritt. Analysen der chemischen Oberflächenzusammensetzung vor, unmittelbar nach der Behandlung im Vakuum und nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes müssten anschließend erfolgen. Sie können Aufschluss über die Konzentration an Sauerstoffatomen an der Oberfläche geben.

Die durchgeführten Benetzungstests zur Messung des Kontaktwinkels bei verschiedenen Abhängigkeiten stellen Grundlagenversuche dar. Die Bestimmung des Benetzungsverhaltens

mittels des zur Verfügung stehenden apparativen Aufbaus ist grundsätzlich möglich. Durch ein höher auflösendes digitales Messsystem kann die Verlässlichkeit der Messungen erhöht werden. Des Weiteren sind dann auch Benetzungsversuche mit Medien anderer Viskosität, z.B. Öl denkbar. Der Aufbau des Messplatzes kann weiterführend genutzt werden, um die Kontaktwinkel der Proben bei verschiedenen Mikrostrukturierungen zu messen. Dazu wurden bereits mittels fs-Laser bei verschiedenen Fluenzen und unterschiedlicher Pulsanzahl Sacklochbohrungen auf Stahl in Form eines Locharrays strukturiert. Durch Variation der geometrischen Abmessungen der Strukturen soll weiterhin das Benetzungsverhalten gezielt beeinflusst werden. Dies soll zur Verbesserung der Adhäsionsneigung des Schmiermittels beitragen und die Verschleißbeständigkeit des Materials erhöhen.

## 4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden tribologische Untersuchungen an unstrukturierten und an unterschiedlich strukturierten ta-C Schichten und Versuche zum Benetzungsverhalten von DI-Wasser auf verschiedenen Materialien durchgeführt.

Der Fehlereinfluss, der zu den Abweichungen in den Verschleißkennwerten bei Verwendung unterschiedlicher Spurradien führt, hat gezeigt, dass nur bei absolut konstantem Parameterfenster eine verlässliche Aussage zu den Verschleißwerten erfolgen kann.

Bereits die Beschichtung eines Reibpartners führt zu einer deutlichen Senkung des Reibkoeffizienten  $\mu$ . Durch die Beschichtung beider im Vergleich zu keinem Reibpartner kann der Reibkoeffizient  $\mu$  um 0,2 auf 0,15 gesenkt werden. Unabhängig von der Beschichtung der Kugel wurde gemessen, dass mit steigender Schichtdicke auf der Probe die Verschleißrate der Kugel steigt und die der Probe sinkt. Vor allem bei der Kombination aus 1  $\mu\text{m}$  dicken Schichten und hohen Lasten kam es zu lokalen Schichtabplatzungen, die möglicherweise auf die Verformung des Substrats aufgrund des Härtegradienten zwischen Schicht und Grundmaterial zurückzuführen ist.

Durch die Erhöhung der Normalkraft wurde ein Rückgang der Verschleißraten beobachtet. Es wird angenommen, dass dies aufgrund der beschleunigten Ausbildung einer graphitischen Zwischenschicht durch die schnellere Einebnung von Rauheitsspitzen erfolgt. Spektroskopische Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der Proben- und Kugeloberfläche sind geplant.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Umgebungsmediums konnte die Abhängigkeit der ta-C Schichten vom Gehalt an relativer Luftfeuchtigkeit nachgewiesen werden. Die Verwendung von DI-Wasser bewirkte die größte Senkung von  $\mu$  im Vergleich zur Referenzmessung von 0,16 um 0,08. Allerdings ging dieser Rückgang von  $\mu$  mit bis zu 4 x höheren Verschleißraten der Probe bei 10 N Last im Vergleich zur Referenzmessung einher. Mögliche Gründe dafür sind ein beschleunigtes Verlaufen des Wasserfilms aufgrund der niedrigen Viskosität, die den Schmiereffekt vorzeitig unterbricht und zu verstärkten tribologischen Wechselwirkungen führt. Die Adhäsionsneigung des Schmierfilms wird scheinbar stark durch die Oberflächeneigenschaften der Reibpartner beeinflusst. Auf Basis der durchgeführten Messungen kann bestätigt werden, dass ein Schmiermittel die Reibkoeffizienten deutlich senken kann. Es ist aber keine grundsätzliche Aussage möglich,

welches Schmiermittel besser ist, da die Schmierwirkung durch die Viskosität, die chemische Zusammensetzung des Schmiermittels und die Oberflächeneigenschaften der Proben charakterisiert wird.

Es wurde gezeigt, dass neben den chemischen Eigenschaften der Probe, nämlich der Beschichtung, durch die Mikrostrukturierung Einfluss auf das tribologische Verhalten genommen werden kann. Durch die Erhöhung der Rauheit wird die Kontaktfläche verringert. Dadurch kann direkt Einfluss auf den Reibkoeffizienten genommen werden. Die Strukturierung kann dazu beitragen, Debris aus der direkten Kontaktzone zu entfernen. Die Beschichtung einer gerippten Probe brachte dabei die größten Senkungen von  $\mu$  auf 0,06. Die dennoch hohen Verschleißraten könnten infolge des Abtrags der Mikrokontakte in der Einlaufphase entstehen. Bei den Strukturierungen mit Sacklochbohrungen wurde gezeigt, dass die Abmessungen entscheidenden Einfluss auf die Wirksamkeit des Auffangens von Material zu haben scheinen.

Da die Größe der Kontaktfläche neben der Rauheit u.a. durch die Oberflächenenergie des Stoffes bestimmt wird, ist der Einfluss der Benetzung eines Schmiermittels entscheidend. Für  $4\text{ }\mu\text{m ta-C}$  konnten im Vergleich zu den Referenzmessungen die größten Kontaktwinkel von DI-Wasser mit  $74^\circ$  gemessen werden. Die Durchführung von Benetzungsversuchen mit Öl konnte bislang nicht in die Ergebnisse einbezogen werden, da die Benetzung des Öles auf den Oberflächen zu hoch war. Dies soll im Rahmen weiterer Versuche mit einer höher aufgelösten Messtechnik noch erfolgen.

Aufbauend auf diese Untersuchungen ist die Messung mit anderen Schmiermitteln bzw. Ölen anderer chemischer Zusammensetzung geplant. Die lokale Modifizierung der  $\text{sp}^3$ -haltigen ta-C Schicht in eine  $\text{sp}^2$ -haltige graphitische Schicht ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Die Variation der geometrischen Strukturen auf den Oberflächen und anschließende tribologische Untersuchungen unter Verwendung entsprechender Schmierstoffe sind geplant.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] VDI Richtlinie 2840. Kohlenstoffschichten. Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, 11/2005.
- [2] Krüger, A.: Neue Kohlenstoffmaterialien - 1. Aufl. Wiesbaden: Teubner, 2007.
- [3] Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E.: Organische Chemie - 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2000.
- [4] Weißmantel, S., Reißer, G., Rost, D.: Erzeugung von superharten, amorphen Kohlenstoffschichten mit niedrigen inneren Spannungen durch sukzessives Laserpulsabscheiden und -tempern. In: Galvanotechnik.- Eugen. G. Leuze Verlag, Band 97 (2006) Heft 4, S. 948 – 958.
- [5] Robertson, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: Materials Science and Engineering R 37 (2002), S. 129 – 281.
- [6] Ohr, R.-C.: Analytische und funktionale Charakterisierung von ultradünnen kohlenstoffbasierten Schichten in der Magnetspeichertechnologie. – 2003. – 118 S., Mainz, Universität, Fachbereich für Physik, Dissertation, 2003.
- [7] Donnet, Ch., Erdemir, A.: Tribology of Diamond-Like Carbon Films – Springer-Verlag, 2008.
- [8] Schultrich, B.: Superharte amorphe Kohlenstoffschichten. In: Vakuum in Forschung und Praxis.- Wiley-VCH-Verlag, Band 15 (2003) Nr. 4, S. 209 – 215.
- [9] Maus, J.: Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an laserpulsabgeschiedenen Molybdänsulfidschichten und superharten amorphen Kohlenstoffschichten. – 2009. – 106 S., Mittweida, HTWM, Fakultät Mathematik/Physik/Informatik, Diplomarbeit, 2009.
- [10] Schulz, H., Weihnacht, V. et al.: Verschleißuntersuchungen an superharten amorphen Kohlenstoffschichten. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.-Wiley-VCH-Verlag, Band 35 (2004) Nr. 10/11, S.924 – 928.
- [11] Gesellschaft für Tribologie e.V. GfT Arbeitsblatt 7: Tribologie - Verschleiß, Reibung, Definitionen, Begriffe, Prüfung, 2002.

- [12] Steinhilper, W.; Sauer, B.: Konstruktionselemente des Maschinenbaus 2: Grundlagen von Maschinenelementen für Antriebsaufgaben. Kapitel 10 Deters, L: Reibung, Verschleiß und Schmierung. 6. Aufl. Berlin: Springer, 2008 (e-Book).
- [13] Czichos, H.; Habig, K. – H.: Tribologie Handbuch. Reibung und Verschleiß – 2. Aufl. Wiesbaden: Vieweg, 2003.
- [14] Merkel, M; Thomas, K. H.: Taschenbuch der Werkstoffe, Kapitel 6: Schmierstoffe. 7. Aufl. München: Carl Hanser, 2008.
- [15] Behrendt, M.: Entwicklung eines Systemtribometers mit Abbildung mehrachsiger instationärer Beanspruchungskollektive zur Analyse von Reibung und Verschleiß im Mischreibungsgebiet im Kontext nasslaufender Umschlingungs-CVT. – 2009. – 175 S., Karlsruhe, Universität, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation, 2009.
- [16] Wei, J. et al.: The effect of femtosecond laser micromachining on the surface characteristics and subsurface microstructure of amorphous FeCuNbSiB alloy. In: Applied Surface Science 253 (2006), S. 1299 – 1303.
- [17] Feng, Q. et al.: Femtosecond laser micromachining of a single-crystal superalloy. In: Scripta Materialia 53 (2005), S. 511 – 516.
- [18] Momma, C. et al.: Short-pulse laser ablation of solid targets. In: Optics Communications 129 (1996), S. 134 – 142.
- [19] Ageev, V. P. et al.: Light-induced variations of optical properties of diamond-like films. In: Surface and Coatings Technology, 47 (1991), S. 269 – 278.
- [20] Zorba, V. et al.: Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs-laser structuring. In: Applied Physics A 93 (2008), S. 819 – 825.
- [21] Kietzig et al.: Patterned superhydrophobic metallic surfaces. In: Langmuir Band 25 (2009), Heft 8, S. 4821 – 4827.
- [22] Dumitru, G. et al.: Metallographical analysis of steel and hard metal substrates after deep-drilling with femtosecond laser pulses. In: Applied Surface Science 208-209 (2003), S. 181 – 188.



- [23] Silvain, J.-F. et al.: Surface modification of elastomer/carbon composite by Nd+:YAG laser and KrF excimer laser ablation. In: Applied Surface Science 141 (1999), S. 25 – 34.
- [24] Dumitru, G. et al.: Laser treatment of tribological DLC films. In: Diamond and Related Materials 12 (2003), S. 1034 – 1040.
- [25] Park, S. et al.: Tribological behavior of nano-undulated surface of diamond-like carbon films. In: Diamond and Related Materials 14 (2005) S. 1291 – 1296.
- [26] Rost, D.: Laserpulsabscheidung von superharten Schichten auf der Basis von diamantartigem Kohlenstoff und kubischem Bornitrid. – 2008. – 174 S., Ilmenau, Universität, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation 2008.
- [27] Steiner, L. et al.: Modelling of unlubricated oscillating sliding wear of DLC-coatings considering surface topography, oxidation and graphitisation. In: Wear 268 (2010) S. 1184 – 1194.
- [28] Norm DIN 55660-1 Entwurf. Beschichtungswerkstoffe – Benetzbarkeit – Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen, 07/2009.
- [29] Wu, Bo et al.: Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. In: Applied Surface Science 256 (2009), S. 61-66.
- [30] Atkins, P.: Chemie – einfach alles – 2. Aufl. Weinheim: VCH, 1998.
- [31] Piazza, F.; Morell, G.: Wettability of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. In: Diamond and Related Materials. – Elsevier, Band 18 (2009), S. 43 – 50.
- [32] Kim, M.C. et al.: Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet. In: Surface and Coatings Technology 171 (2003), S. 312 – 316.
- [33] Tay, K. et al.: Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma. In: Diamond and Related Materials 12 (2003), S.2072 – 2076.
- [34] Zhu, J. et al.: Correlations between substrate bias, microstructure and surface morphology of tetrahedral amorphous carbon films. In: Vacuum 72 (2004), S. 285 – 290.

- [35] Singh, R. et al.: Bio-inspired dual surface modification to improve tribological properties at small scale. In: Applied Surface Science 255 (2009), S. 4821 – 4828.
- [36] Schulz, H. et al.: Ultra hydrophobic wetting behaviour of amorphous carbon films. In: Surface and Coatings Technology 200 (2005), S. 1123 – 1126.
- [37] Vorobyev, A.: Femtosecond laser structuring of titanium implants. In: Applied Surface Science 253 (2007), S. 7272 – 7280.
- [38] Zhang, D. et al.: Wetting characteristics on hierarchical structures patterned by a femtosecond laser. In: Journal of Micromechanics and Microengineering 20 (2010), S. 1 – 8.
- [39] Hsieh, C. et al.: Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles. In: Applied Surface Science 240 (2005) S.318 – 326.
- [40] Norm DIN 55660-2 Entwurf. Beschichtungswerkstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels, 07/2009.
- [41] Tay, B. K. et al.: Pin-on-disk characterization of amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique. In: Diamond and Related Materials 9 (2000), S. 819 – 834.
- [42] Erdemir, A.: Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures. In: Tribology International 37 (2004), S. 577 – 583.
- [43] Schultrich, B.; Weihnacht, V.: Tribologisches Verhalten von harten und superharten Kohlenstoffschichten. In: Vakuum in Forschung und Praxis 20 (2008) Nr. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, S. 12 – 17.
- [44] Kennedy, F. et al.: Tribological behaviour of hard carbon coatings on steel substrates. In: Wear 255 (2003), S. 854 – 858.
- [45] Yu, X. et al.: A tribological study of tetrahedral amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique. In: Vacuum 75 (2004), S. 231 – 236.
- [46] Ronkainen, H. et al.: Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings. In: Wear 249 (2001) S. 260 – 266.
- [47] Kyungmok, K.: Analysis of friction coefficient evolutions on coated systems under sliding conditions. In: Wear 269 (2010), S. 655 – 663.

- [48] Holmberg, K. et al.: Coatings tribology – contact mechanisms and surface design. In: Tribology International 31 1-3 (1998), S. 107 – 120.
- [49] Suzuki, A. et al.: Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on roughened stainless steel surface. In: Wear 269 (2010), S. 118 – 124.
- [50] Borruto, A. et al.: Influence of surface wettability on friction and wear tests. In: Wear 222 (1998), S. 57 – 65.
- [51] Dumitru, G. et al.: Ablation of carbide materials with femtosecond pulses. In: Applied Surface Science 205 (2003), S. 80 – 85.
- [52] Böttcher, René: Mikrostrukturierung mittels Excimerlaser. – 2006. – 74 S., Mittweida, HTWM, Fakultät Mathematik/Physik/Informatik, Diplomarbeit, 2006.

## V Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Weißmantel dafür, dass er mir diese Diplomarbeit ermöglicht hat. Ich danke ihm für sein Vertrauen, dass er mich dieses Thema hat bearbeiten lassen.

Einen außerordentlichen Dank möchte ich Frau Dipl. – Ing. (FH) Katja Günther für die sehr gute und persönliche Betreuung während der gesamten Zeit aussprechen. Die zahlreichen Hinweise, die stetige Bereitschaft für Diskussionen, Anregungen, Verbesserungen und die praktische Unterstützung durch die Beschichtung der Proben haben mir sehr geholfen.

Weiterhin möchte ich den Kollegen und Kolleginnen des LAZ danken. Frau Dipl. – Ing. (FH) Maren Nieher gilt mein Dank für die Beschichtung der Proben, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Manuel Pfeiffer für die Strukturierung, Herrn Dipl. – Ing. (FH) Andy Engel und Herrn Dipl. – Ing. (FH) René Böttcher für die Bereitstellung durchgeführter Messergebnisse und Proben und die zahlreichen Anregungen und Hinweise während der gesamten Arbeit. Ich danke auch den anderen Kollegen für das angenehme Arbeitsklima.

Des Weiteren möchte ich allen Kommilitonen und Freunden danken, die mich in meiner Entscheidung bestärkt haben, meinen beruflichen Weg in der Physikalischen Technik weiterzugehen und diese Diplomarbeit anzufertigen.

Nicht zuletzt gilt ein besonders herzlicher Dank meiner Familie, die mich während meines Studiums in jeglicher Hinsicht unterstützt hat und immer für mich da ist.

Ich danke Dir, Jürgen, für all die Unterstützung.

## **VI Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 20. Oktober 2010